



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**RASKASMETALLIPITOISEN JA
SULFAATTIRIKKAAN LIUOKSEN
PUHDISTAMINEN YE'ELIMIITTI-C₂S-
MINERAALISEOKSELLA**

Juho Rasmus

GEOTIETEIDEN KOULUTUSOHJELMA

Pro gradu -tutkielma

Marraskuu 2019

TIIVISTELMÄ

Raskasmetallipitoisen ja sulfaattirikkaan liuoksen puhdistaminen ye'elimiitti-C₂S-mineraaliseoksella

Juho Rasmus

Oulun yliopisto, Geotieteiden tutkinto-ohjelma

Pro gradu -työ 2019, 94 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Pertti Sarala, Pekka Tanskanen, Visa Isteri

Tässä työssä tutustutaan kahden mineraalin, ye'elimiitin ja C₂S:n, valmistukseen sekä selvitetään ettringiittimineraalin käyttöä kaivosperäisten jätevesien puhdistuksessa. Lisäksi tutustaan happamien kaivosvesien syntyyn, kaivosteollisuuden nykytilanteeseen Suomessa sekä kaivosteollisuutta ohjaavaan lainsäädäntöön. Työn tavoitteena on selvittää, voidaanko ye'elimiitti-C₂S-mineraaliseoksen avulla puhdistaa vettä, jonka sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuudet ovat koholla. Työssä tutkitaan kuparin, nikkelin ja sinkin puhdistumista kyseisistä vesistä. Menetelmä perustuu ye'elimiitti-C₂S-mineraaliseoksen hydrataatioreaktioon, jonka tuotteena syntyy niukkaliukoista ettringiittiä.

Työn kokeellisessa osiossa valmistetaan aluksi puhdistamiseen tarkoitetut mineraalit (ye'elimiitti ja C₂S) puhtaista laboratoriokemikaaleista sintraamalla. Tämän jälkeen sekoitetaan puhdistettavat sulfaattirikkaat ja raskasmetalleja (Cu, Ni, Zn) sisältävät nesteet standardiliuoksia deionisoituun veteen laimentamalla. Puhdistettaville nesteille suoritetaan kahdenlaisia kokeita: suspensiokokeita ja kolonnikokeita. Suspensiokokeissa on tarkoituksena jäljitellä saostumiseen perustuvaa, jatkuvatoimista vedenpuhdistusmenetelmää ja kolonnikokeen avulla pyritään selvittämään, voisiko mineraaliseos toimia sulfaattia ja raskasmetalleja sitovana läpivirtauspatjana kaivosympäristössä. Molempien kokeiden jälkeen puhdistetuista nesteistä mitataan pH ja sähkönjohtavuus sekä niille suoritetaan sulfaattipitoisuuden määrittäminen ja alkuaineanalyysit ICP-OES- ja ionikromatografimenetelmillä. Suspensiokokeessa saostuvalle presipitaatille suoritetaan alkuaineanalyysi ICP-OES-menetelmällä ja kiteisen muodon saaneita faaseja määritetään XRD-analyysillä Rietveldin metodilla. Lisäksi presipitaatteja analysoidaan FESEM-laitteistolla niin, että muodostuneita faaseja kuvataan SEM-BSE:n avulla ja SEM-EDS-detektorilla suoritetaan alkuainemäärittämiä kiteytyneille ja amorfisille faaseille.

Suoritettujen suspensiokokeiden avulla saatiin selville, että ye'elimiitti-C₂S-mineraaliseoksen avulla on mahdollista poistaa nesteestä sulfaattia sekä raskasmetalleja. Suspensiokokeissa sulfaatin pitoisuus saatiin laskemaan 240–2400 mg/l → alle 25 mg/l kaikissa paitsi yhdessä kokeessa, jossa sulfaatin pitoisuus laski 212 mg/l:ssa. Syynä korkeammalle sulfaatin pitoisuudelle kokeen jälkeen oli pienempi ye'elimiitti-C₂S-mineraaliseoksen annostus. Myös raskasmetallien pitoisuudet laskivat tehokkaasti jokaisessa suspensiokokeessa. Suspensiokokeiden aikana liuoksiin kuitenkin liukeni

ye'elimiitistä alumiinia merkittävässä määrin. Kolonnikokeiden yhteydessä näytteiden sulfaattipitoisuus ei laskenut, mutta raskametallipitoisuudet laskivat huomattavasti. Suspensiokokeissa muodostuneen presipitaatin koostumus analysoitiin ja jokaiseen näytteeseen oli XRD Rietveld -analyysin sekä FESEM-analyysien perusteella muodostunut ettringiittiä. FESEM:llä suoritettujen analyysien perusteella voitiin kuitenkin todeta, että nesteestä poistuneet raskasmetallit eivät olleet tavoitteiden mukaisesti päätyneet osaksi ettringiitin rakennetta vaan olivat kapsuloituneet matriksiin. Mahdollisissa jatkokokeissa tämä löydös tulisi kuitenkin varmistaa tarkemmilla kemiallisilla analyyseilla, esimerkiksi EPMA-analyyseilla.

Saatujen tulosten pohjalta pystytään sanomaan, että ye'elimiitti-C₂S-mineraaliseosta on mahdollista hyötykäyttää sulfaatti- ja raskasmetallipitoisen jäteveden puhdistuksessa sellaisessa tilanteessa, jossa sulfaatin ja alumiinin suhde on oikea ettringiitin muodostumisen kannalta. Tulevaisuudessa menetelmää tulisi kehittää niin, että mineraaliseoksen valmistuksessa käydyt raaka-aineet saataisiin halvemmista lähteistä. Taloudellisesti kannattava lähde voisi löytyä kiertotalouden kautta, sillä ye'elimiittipohjainen mineraaliseos voidaan valmistaa esimerkiksi teollisuuden jätteitä tai sivutuotteita hyödyntäen. Lisäksi mineraaliseoksen annostelua tulee optimoida, jotta puhdistettavaan nesteeseen ei liukenisi alumiinia.

Asiasanat: ye'elimiitti, ettringiitti, hapan kaivosvaluma, sulfaatti, raskasmetalli

ABSTRACT

Purification of synthesized acidic sulphate and heavy metal rich solution with Ye'elimite-C₂S mineral mixture

Juho Rasmus

University of Oulu, Degree Programme of Geosciences

Master's thesis, 2019, 94 pp.

Supervisors at the university: Pertti Sarala, Pekka Tanskanen, Visa Isteri

In this Master's thesis different kind of producing methods for two minerals, ye'elimite and C₂S, and usage of ettringite mineral in mine-based wastewater purification will be studied. In literature review the formation of Acidic Mine Drainage (AMD), current state of mine industry in Finland and legislation of mine industry will be studied. The experimental section of this research focuses on to find out if it is possible to purify acidic sulphate and heavy metal rich water using ye'elimite-C₂S mineral mixture. During these experiments the behavior of copper, nickel and zinc will be studied. Water purification method presented in this work is based on hydration reaction of ye'elimite-C₂S mineral mixture. The hydration product of ye'elimite, sulphate and water reaction is mineral called ettringite which is one of the least soluble sulphates.

In the beginning of experimental part of this work two minerals (ye'elimite and C₂S) will be synthesized by using pure laboratory chemicals. Then four different solutions are made by diluting standard metal sulphate solutions and deionized water. These solutions are tested in two different kind of experiments: suspension experiments and column tests. The aim of suspension experiments is to demonstrate a wastewater treatment method based on continuous precipitation. In the column test the idea is to find out could the mineral mixture be used as a perfusion bed for the needs of mining industry. In both experiments pH and conductivity of purified solutions was measured and sulphate and heavy metal concentrations were analyzed with ICP-OES and ion chromatography. Precipitated materials (precipitate) were analysed through ICP-OES for chemical analysis, XRD Rietveld -method to identify crystallized phases and FESEM equipped with BSE imaging and EDS-detector to justify the XRD analysis, to identify amorphous phases and elemental concentrations of the detected phases through EDS point analysis and elemental mapping.

From suspension experiments it was found out that it is possible to purify sulphate and heavy metals from wastewater with ye'elimite-C₂S mineral mixture. In suspension experiments the concentration of sulphate content from solutions dropped from 240–2400 mg/l to under 25 mg/l with one exception of 213 mg/l, which was caused by low amount of ye'elimite C₂S-purifier used. The concentration of heavy metals in solutions decreased in all solutions. However, during the suspension experiments aluminum was dissolved

from ye'elimite to purified water which raised the concentration of aluminum at high levels. During column tests the sulphate concentration stayed at the high level but concentrations of heavy metals dropped. Chemical and mineralogical composition of precipitates were analyzed with XRD Rietveld -method and FESEM. It was detected that the ettringite was formed in every experiment. Allthough ettringite was formed, with FESEM-analysis it was analyzed that heavy metals weren't stabilized into the structure of formed ettringite but rather capsuled into the matrix. This finding needs to be confirmed in further studies with more precise chemical analysis, for example EPMA.

After the experiments it can be said that the ye'elimite-C₂S mineral mixture can remove sulphate and heavy metals from sulphate and heavy metal rich wastewater, when the pH and sulphate/alumina ratio is favourable for ettringite formation. In the future this method should be studied more, and the focus should be in finding cheap materials for the raw materials. This can be achieved through circular economy aspect, where mineral mixture could be produced by using for example the waste materials or by-products of different industries. In addition, suitable dosage of the mineral mixture added to solution should be investigated because with the dosages used in this research the amount of dissolved aluminum was too high.

Keywords: ye'elimite, ettringite, acidic mine drainage, sulphate, heavy metals

ALKUSANAT

Kaivostoiminta on ollut merkittävä puheenaihe suomalaisessa mediassa sekä politiikassa viime vuosina. Kaivostoiminnan aiheuttamat ympäristövahingot ovat aiheuttaneet huolta kansalaisissa, ja uusien teknologioiden kehittäminen vedenpuhdistustarkoituksiin koetaan tarpeelliseksi. Tässä K.H. Renlundin säätiön rahoittamassa tutkimuksessa on tarkoituksena tutkia ettringiittisaostusmenetelmää sulfaattipitoisen ja raskasmetallirikkaan liuoksen puhdistamisessa. Tutkimus linkittyy Oulun yliopiston Prosessimetallurgian tutkimusyksikössä sekä Kuitu- ja partikkelitekniikan tutkimusyksikössä tehtyyn kiertotalousaatteen mukaiseen ekosementtitutkimukseen.

Haluaisin ensimmäisenä kiittää K.H. Renlundin säätiötä. Säätiön tohtorikoulutettava Visa Isterille myöntämä rahoitus mahdollisti tämän työn suorittamisen. Haluan kiittää myös Visaa aktiivisesta työn ohjaamisesta sekä kaikesta avusta työn suorittamisen aikana. Kiitokset kuuluvat myös yliopistolehtori Pekka Tanskaselle, jonka tietämys mineralogiasta ja kaivosympäristöstä auttoivat työn toteutuksessa. Virallinen ohjaajani professori Pertti Sarala ansaitsee kiitokset opastuksesta työn viimeistelyssä sekä hyvistä pohdinnoista aiheen tiimoilta.

Haluaisin myös kiittää henkilökuntaa Prosessimetallurgian tutkimusyksikössä sekä Kuitu- ja partikkelitekniikan tutkimusyksiköissä. Ilman laboratoriohenkilökunnan apua työni ei olisi toteutunut. Merkittävä kiitos kuuluu Tommi Kokkoselle, jonka tietämys kemiasta sekä laitteiden käytöstä auttoi erittäin paljon. Myös Kestävän kemian tutkimusyksikön Hanna Runtti ansaitsee kiitokset avusta työni kanssa.

Pro gradu -työni ei olisi valmistunut ilman kotoa saatua tukea. Haluankin kiittää perhettäni sekä eritoten avopuolisoani Essiä kaikesta siitä tuesta, mitä olen tämän työn ja koko opiskelujeni aikana saanut!

Tämä työ on toteutettu Oulun yliopiston Prosessimetallurgian tutkimusyksikön tiloissa 15.5.2019–30.10.2019 välisenä aikana.

Oulu, 11.11.2019

Juho Rasmus

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

SISÄLLYSLUETTELO

MERKINNÄT JA LYHENTEET

1 JOHDANTO.....	11
2 TEORIA.....	14
2.1 Ye'elimiitti – $C_4A_3S - Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$	14
2.2 Larniitti – $C_2S - Ca_2SiO_4$	17
2.3 Ettringiitti – $C_6A_3H_{32} - Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 32H_2O$	19
3 HAPAN KAIVOSVALUMA JA SEN SISÄLTÄMÄT HAITTA-AINEET..	22
3.1 Hapan kaivosvaluma.....	22
3.2 Stabiloitavat haitalliset aineet sekä niiden raja-arvoja.....	25
3.2.1 Sulfaatti – SO_4^{2-}	26
3.2.2 Kupari – Cu.....	27
3.2.3 Nikkeli – Ni.....	27
3.2.4 Sinkki – Zn.....	28
4 KAIVOSPERÄISTEN JÄTEVESIEN KÄSITTELY.....	29
4.1 Ettringiittisaostukseen perustuvat menetelmät.....	29
4.1.1 Ettringiitin muodostuminen lentotuhkasta, kipsistä sekä $Al(OH)_3$:sta.....	30
4.1.2 FI 126285 B.....	31
4.1.3 SAVMIN-prosessi.....	32
4.1.4 Ettringiittisaostus verrattuna biologisiin sulfaatinpoistomenetelmiin sekä membraanikalvoteknologiaan.....	33
4.2 Läpivirtauskolonnien käyttö kaivosvesien puhdistamisessa	34
4.3 Happaman kaivosveden pH:n nostaminen.....	35
5 KAIVOSTOIMINTA JA YMPÄRISTÖ SUOMESSA.....	37
5.1 Metallimalmikaivostoiminta Suomessa viime vuosina.....	37

5.2 Kaivostoimintaa ympäristönäkökulmasta ohjaava lainsäädäntö.....	41
6 MENETELMÄT.....	44
6.1 Materiaalit.....	45
6.1.1 Ye'elimiitti ja C ₂ S.....	46
6.1.2 Mineraalien partikkelikoko.....	49
6.2 Sulfaatti- ja raskasmetallipitoisten liuosten valmistus.....	49
6.3 Suspensiokokeet.....	50
6.4 Läpivirtauskolonnikoe.....	52
6.5 Sähkönjohtavuus sekä pH.....	54
6.6 Hieiden valmistus.....	54
6.7 SEM-analyysi.....	55
7 TULOKSET.....	56
7.1 Ye'elimiitin ja C ₂ S:in koostumus.....	56
7.2 Liuostulokset.....	59
7.3 Suspensiosta erotettujen kiinteiden näytteiden tulokset.....	64
7.4 Kolonnikokeiden tulokset.....	88
8 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	90
9 YHTEENVETO.....	93
LÄHDELUETTELO	

MERKINNÄT JA LYHENTEET

AMD	Acid Mine Drainage
AVI	Aluehallintovirasto
BET	Brunauer–Emmet–Teller -analyysi
CSA(B)	Calsium sulfoaluminate (belite) -cement
d10	10 % partikkeleista alle tämän raekoon
d90	90 % partikkeleista alle tämän raekoon
ELY	Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
GTK	Geologian tutkimuskeskus
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
OPC	Ordinary Portland Cemet
PGE	Platinaryhmän mineraalit
PSD	Particle Size Distribution
SEM	Scanning Electron Microscope
SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectroscopy
SYKE	Suomen ympäristökeskus
Tukes	Turvallisuus- ja kemikaalivirasto
TDS	Total dissolved solutions
VMS	Vulkaaninen massiivinen sulfidimalmi
YVA	Ympärisövaikutusten arviointimenetelly

XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence

SEMENTTIKEMIA

A	Al_2O_3 – Alumiinioksidi
C	CaO – Kalsiumoksidi
H	H_2O – Vesi
S	SiO_2 – Piidioksidi
\$	SO_4 – Sulfaatti
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Kalsiumhydroksidi
C\$	CaSO_4 – Kipsi
C_2S	Ca_2SiO_4 – Larniitti
$\text{C}_4\text{A}_3\$$	$\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$ – Ye’elimiitti
$\text{C}_6\text{A}\$3\cdot\text{H}_{32}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ – Ettringiitti

MUUT MATERIAALIT JA MINERAALIT

Al_2O_3	Korundi
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Kipsiitti
CaAl_2O_3	Krotiitti
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$	Monosulfaatti
CaCO_3	Kalsiumkarbonaatti eli kalsiitti (trigoninen), vateriitti (heksagoninen)
CaMgCO_3	Dolomiitti
CaSO_4	Anhydriitti
$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{SiO}_4$	Tetraetyyliortosilikaatti
CuFeS_2	Kuparikiisu

FeS_2	Pyriitti
$(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$	Pentlandiitti
H_3BO_3	Boorihappo
MgCO_3	Magnesiitti
MgO	Periklaasi
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Brusiitti
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Booraksi
NaNO_3	Natriumnitraatti
$\text{Zn}(\text{Fe})\text{S}$	Sinkkivälke
ZrSiO_4	Zirkoniumsilikaatti

1 JOHDANTO

Kaivosteollisuus herättää tunteita lähes kaikissa. Toiset toivovat kaivosteollisuudesta uutta Nokია, toiset pitävät sitä kyseenalaisena, ympäristöongelmia tuottavana teollisuudenalana. Molemmille näkemyksille löytyy varmasti perustelunsa, mutta varmaa on se, että niin pitkään kuin länsimaista elintapaa halutaan ylläpitää, kaivosteollisuutta tullaan tarvitsemaan. Erityisesti litiumioniakkuja käyttävien tuotteiden kysynnän kasvu vaikuttaa suoraan kaivosteollisuuteen, mikä on esimerkiksi nostanut nikkelin (Ni) kysyntää (esimerkiksi Tekniikka & Talous, 2018).

Kaivosteollisuus koki Suomessa merkittävimmän imagokolauksensa vuonna 2012, kun Talvivaaran kipsisakka-altaan vuodosta uutisoitiin. Ei pelkästään alueen asukkaat ja mökkiläiset vaan myös kansalaiset ympäri maan esittivät huolensa ympäristöön liittyen. Kansalaisten huoli on ymmärrettävää, ja erityisesti vesistöjen pilaantumiseen liittyvät ongelmat ovat nousseet tutkitustikin kansalaisten huolien kärkeen (Jartti et al., 2016), mikä ei ole ihme, onhan puhdas vesi yksi elämämme perusedellytyksistä.

Vaikka kaivosteollisuus on eittämättä tuhonnut ympäröivää luontoa esimerkiksi Talvivaaran tilanteessa, on kansalaisten käsitykset kaivosteollisuutta kohtaan muovautuneet sen mukaan, kuinka siitä on mediassa puhuttu. Median käyttämät ilmaisut ovat olleet myös yliampuvia suhteessa ammattilaisten näkemyksiin tilanteiden vakavuudesta. (Harju, 2019) Selvää on se, että kaivosteollisuus vaikuttaa aina toimintaympäristönsä luontoon, mutta se kuinka paljon vaikutusta alueelle syntyy, on monien asioiden summa. Esimerkiksi malmin tyyppi, louhintatapa sekä vedenpuhdistusmenetelmät vaikuttavat siihen, millaisia vaikutuksia ympäristöön kohdistuu.

Kaivosteollisuuden aiheuttamien ympäristöongelmien ehkäisemiseksi on kehitetty monia erilaisia jätevedenpuhdistusmenetelmiä. Kaivokset eivät tuota jätevesiä pelkästään toimintansa aikana, vaan myös kaivoksen sulkemisen jälkeen. Sulfidimalmikaivosten yhteydessä syntyvät happamat kaivosvalumat (Acid Mine Drainage, AMD) ovat yksi merkittävimmistä kaivosteollisuuteen liittyvistä vesistöön kohdistuvista riskeistä. Sulfaattipitoiset ja raskasmetallirikkaat kaivosvedet sekä happamat valumat voivat aiheuttaa suurta haittaa läheisiin vesiekosysteemeihin ja ravintoketjun kautta myös ihmisiin. Jotta happamien valumien kaltaisia ympäristöriskejä voitaisiin minimoida, tulee

kaivosympäristöön kehittää yhä tehokkaampia, ympäristöystävällisempiä ja taloudellisempia vesihuollollisia ratkaisuja.

Tässä työssä tutustutaan ettringiittisaostukseen, jota on aiemmin hyödyntänyt kaivosperäisten vesien puhdistuksessa esimerkiksi suomalaisyritys Outotec (Natri, 2014). Ettringiittimineraali ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) on kalsium sulfoaluminaatti(beliitti) eli CSA(B)-sementin päähydrataatiotuote. CSA-sementtejä on tutkittu viime vuosina enenevissä määrin, koska ne voisivat tulevaisuudessa toimia ilmastoa enemmän kuormittavan portlandsementin korvaajana. Tässä työssä suoritettun tutkimuksen taustalla on Oulun yliopiston Prosessimetallurgian tutkimusyksikössä sekä Kuitu- ja partikkeliteknikan tutkimusyksikössä suoritettu ekosementtitutkimus, jossa valmistettiin kalsium-sulfoaluminaattibeliitti- eli CSAB-sementtiä, jonka pääfaaseina toimivat muun muassa ye'elimiitti- ($\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SO}_4)\text{O}_{12}$), C_2S -mineraalit (Ca_2SiO_4) ja ferriitti ($\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$). Tutkimuksessa onnistuttiin valmistamaan ye'elimiittipohjainen sementti teollisuuden sivutuotteita hyödyntäen (Isteri et al., 2019). Isterin et al. (2019) tutkimusta sovelletaan tässä työssä yksinkertaistettuna CSA-systeemin (ye'elimiitti-larniitti) hydrataatio-reaktiota sulfaattirikkaan veden puhdistamisessa hyödyntäen.

Perusajatuksena tässä Pro gradu -työssä suoritettulle tutkimukselle on seuraava: ye'elimiittiä, kipsiä ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ja vettä sekoittamalla muodostuu hydrataatioreaktion tuotteena ettringiittiä. Tässä tutkimuksessa vesi ja kipsi on kuitenkin korvattu sulfaatipitoisella nesteellä ja C_2S -mineraalilla, jolloin ettringiitin muodostuessa nesteessä oleva sulfaatti korvaa kipsistä saadun sulfaatin ja C_2S kalsiumoksidin (CaO). Ettringiitti on muodostuttuaan yksi niukkaliukoisimmista sulfaateista (Natri, 2014), johon myös sen käyttö vedenpuhdistusmenetelmissä perustuu. Ettringiitin muodostumista kaivoksista peräisin olevan veden yhteydessä ovat aiemmin tutkineet esimerkiksi Smit (1999) sekä Madzivire et al. (2010). Aiemmissa tutkimuksissa ei kuitenkaan ole käytetty ye'elimiittimineraalia, vaan ettringiitti on muodostettu käyttämällä lähtöaineena esimerkiksi bauksiittia, kipsiä ja kalkkia. Näistä lähtökohdista nähtiin hyödylliseksi tutkia ye'elimiittipohjaista menetelmää, joka voisi toimiessaan edistää kiertotaloustavoitteita ja CSA-pohjaisten semenettiseosten käyttöä vedenpuhdistuksessa.

Tämän työn tavoitteena on selvittää voiko sulfidimineraalikaivoksista peräisin olevia happamia ja korkean sulfaatti- sekä raskasmetallipitoisuuden omaavia kaivosvesiä puhdistaa tutkimusta varten valmistettuja mineraaleja apuna käyttäen. Koska vastaavan menetelmän toimintaa ei näillä lähtöaineilla ole aiemmin tutkittu, on happamien kaivosvesien ja -valumien sijasta tässä työssä käytetty standardiliuoksista valmistettuja

sulfaatti- ja raskametallipitoisia liuoksia. Työn kokeellisessa osiossa valmistettiin aluksi käytettävät mineraaliseokset sekä puhdistettavat liuokset. Tämän jälkeen valmistetuille liuoksille suoritettiin suspensiokokeita sekä kolonnikoe läpivirtauskolonnia hyödyntäen. Suspensiokokeessa on tarkoituksena mallintaa sellaista sulfaatin- ja raskasmetallinpoistomenetelmää, jota voitaisiin hyödyntää kaivoksissa jatkuvatoimisesti. Kolonninkokeen avulla pyritään selvittämään, voisiko tutkitunkaltaista mineraaliseosta hyödyntää läpivirtauspatjana esimerkiksi tilanteissa, joissa kaivoksista joudutaan juoksuttamaan ympäristöön sellaista vettä, jota ei ole vielä täysin puhdistettu.

Suoritettujen kokeiden tehokkuutta ja ettringiitin saostumista analysoitiin röntgendiffraktometrillä (XRD), pyyhkäisymikroskoopilla (FESEM), sekä induktiivisesti kytketty plasma - optinen emissio -menetelmällä (ICP-OES). Puhdistettujen liuosten sulfaattipitoisuutta sekä raskasmetallien konsentraatioita verrattiin Sosiaali- ja terveysministeriön määrittämiin talousveden raja-arvoihin, erään suomalaisen kaivoksen ympäristölupaan, Oulun jätekeskusken jäteveden raja-arvoihin sekä vesiympäristöille kriittisiin raja-arvoihin.

Työn kirjallisessa osiossa keskitytään tämän työn kannalta olennaisimpiin mineraaleihin, kaivostoiminnan ympäristövaikutuksiin Suomessa sekä ettringiitin käyttöön perustuviin vedenpuhdistusmenetelmiin. Menetelmät-osiossa tutustutaan työn käytännön toteutukseen sekä materiaalien valmistukseen. Työn tavoitteena on selvittää, saadaanko synteettisesti valmistettujen liuosten sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuus laskemaan ye’elimiitti-C₂S-mineraaliseoksen avulla, ja voidaanko liuosten sisältämät raskasmetallit stabiloida kemiallisesti tai kapsuloida (immobilisoida) osaksi muodostuvan ettringiittimineraalin rakennetta.

2 TEORIA

Tässä luvussa tutustutaan tutkimuksessa käytettyihin mineraaleihin. Työssä käytetyt mineraalit ovat kaikki synteettisiä, puhtaista laboratoriokemikaaleista valmistettuja ja XRD-analyysin perusteella tunnistettuja ja nimettyjä vastineita luonnosta löytyville mineraaleille, joille on olemassa myös synteettinen muoto. Koska tutkimuksessa käytetyt mineraalit perustuvat synteettisinä pitkälti sementtiteollisuuteen, on valtaosa aihetta käsittelevistä artikkeleistakin tehty sementtiteollisuuden tarpeita ajatellen. Luvun tarkoituksena on avata näiden mineraalien valmistustapojen moninaisuutta ja tutustuttaa aihetta koskevaan aiempaan kirjallisuuteen.

2.1 Ye'elinite – $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} - \text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$

Ye'elimiitti on mineraali, joka on nimetty löytöpaikkansa, Israelissa sijaitsevan Mt. Ye'elimin mukaan (Gross, 2016). Ye'elimiitti voi esiintyä kahdessa kidemuodossa: rombisena ja kuutiollisena. Ye'elimiitin valmistustapaa ei ole standardisoitu, vaikka se esiintyy yhtenä pääfaasina muun muassa CSA-sementeissä, ja tästä syystä El Khessaimi et al. (2018) halusi tutkimuksessaan selvittää optimaalisen valmistuslämpötilan sekä sintraus- eli kuumennusajan puhtaalle ye'elimiitille. Tutkimuksessa ye'elimiittiä valmistettiin 25:llä eri tavalla, lähtöaineiden ollessa kalsiumkarbonaatti (CaCO_3), alumiinioksidi (Al_2O_3) ja kipsi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Käytetyt lämpötilat olivat 1000 °C, 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C ja 1350 °C. Jokaisessa edellä mainitussa lämpötilassa lähtöaineista sekoitettua seosta sintrattiin 0.5, 1, 2, 3 sekä 4 tunnin ajan. Tutkimuksen perusteella optimaaliset olosuhteet ye'elimiitin muodostumiselle ovat 1300 °C lämpötila ja kolmen tunnin sintrausaika. Näissä olosuhteissa El Khessaimi et al. (2018) sai valmistettua 98 %:sta ye'elimiittiä. Tutkimuksessa havaittiin, että kipsin kidevedetön muoto, anhydriitti (CaSO_4), oli läsnä niissä reaktioissa, joiden tuotteena muodostui ye'elimiittiä. Jos CaSO_4 puuttui tai se oli kulunut loppuun, syntyi tuotteena krotiittia (CaAl_2O_4). Toisaalta krotiittia ja anhydriittia sekoittamalla ja kuumentamalla 1200–1300 °C lämpöön saatiin syntymään ye'elimiittiä. Lämpötilan ylitettyä 1300 °C sulfaatit alkoivat hajota muodostaen aluminaattia sekä rikkikaasuja, mikä johti ye'elimiitin saannin pienenemiseen. (El Khessaimi et al., 2018)

Sintrausaika on vaihdellut aiemmissa ye'elimiittiä koskevissa tutkimuksissa ja esimerkiksi Hargis et al. (2014) valmisti ye'elimiittiä sintraten lähtöaineita 1250 °C:ssa kolmen tunnin ajan. Hargis et al. (2014) tutki myös ye'elimiitin hydratoitumista selvittämällä, miten ye'elimiitti käyttäytyy, kun kipsi yhdessä vateriitin (heksagoninen CaCO_3) tai kalsiitin (trigoninen CaCO_3) kanssa on korvaamassa tiettyä prosenttiosuutta ye'elimiitistä. Tutkimuksessa käytetyt näytekappaleet olivat betoninäytteitä, joten mukaan oli sekoitettu myös hiekkaa runkoaineeksi. Hargis et al. (2014) havaitsi, että kun seokseen lisättiin 15 % kipsiä, näytemassan kovettumisaika puolittui verrattuna näytteeseen, johon kipsiä ei ollut lisätty. Kipsin ja vateriitin muodostama seos kovettui nopeammin kuin kipsin ja kalsiitin muodostama seos. Syynä tälle oli todennäköisesti vateriitin hienompi partikkelikoko.

Jansen et al. (2017) valmisti rombista ye'elimiittiä 1350 °C:ssa ja rautapitoista kuutiollista ye'elimiittiä 1250 °C:ssa. Kuutiollinen ye'elimiitti valmistettiin alemmassa lämpötilassa, koska rakenteessa oleva rauta alentaa materiaalin likvidusta. Tutkimuksessa valmistetuille ye'elimiiteille suoritettiin XRD-analyysi Rietveldin metodilla, jonka perusteella rombinen sisälsi ye'elimiitin lisäksi noin 1 % CA:a (monokalsiumaluminaattia) ja kuutiollinen noin 1 % CF:a (kalsiumrautaoksidia), eikä muita faaseja tai epäpuhtauksia havaittu. Amorfista ainesta näytteistä ei löytynyt – kiteytyneen aineksen osuus oli 100 % (± 2 %). Aiempien tutkimusten perusteella tiedossa oli, että ye'elimiitin ominaispinta-ala vaikuttaa hydratoitumiseen. Tästä syystä näytteille suoritettiin BET-analyysi, jonka perusteella kuutiollisen kidemuodon omaavalla ye'elimiitillä oli yli puolet pienempi ominaispinta-ala muodostumisen jälkeen kuin ombisella ye'elimiitillä. (Jansen et al., 2017) Tutkiakseen ye'elimiitin hydrataatiota Jansen et al. (2017) sekoitti 32 % ye'elimiittiä ja 18 % kipsiä. Lisättävän kipsin määrä määritettiin stoikiometrisesti. Joukkoon lisättiin myös 50 % reagoimatonta ja kalsinoitua täyteainetta, jonka rooliin tässä tutkimuksessa oli valittu sintrattu zirkoniumsiliikaatti (ZrSiO_4). Veden ja kiintoaineen suhteena käytettiin 0,5:ttä. Jansen et al. (2017) teki saman havainnon kuin Hargis et al. (2014): kipsin lisääminen nopeuttaa ye'elimiitin hydrataatioreaktiota. Tämän havainnon Jansen et al. (2017) vahvisti suorittamalla näytteille kalorimetrimittauksen. Hydratoituneille näytteille suoritettua XRD-analyysin mukaan ainoa kiteinen hydrataatiotuote oli ettringiitti. Kun näytettä tarkasteltiin vielä termodynaamisen kuvaajan kautta, saatiin selville, että hydrataatiotuotteena oli syntynyt myös kipsiä ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Saatujen tulosten perusteella Jansen et al. (2017) päätteli, että vaikka kuutiollisella ye'elimiitillä olikin pienempi ominaispinta-ala, on ortorombisella

ye'elimiitillä paremmat mahdollisuudet saostaa ettringiittiä. Perusteluna päätelmällä oli se, että ensimmäisen 20 hydrataatiotunnin aikana kuutiollista ye'elimiittiä kului yhdessä kipsin kanssa hieman vähemmän kuin rombista ye'elimiittiä ja tämä johti hieman pienempään muodostuneen ettringiitin määrään.

Vaikka valtaosassa aiemmista tutkimuksista ye'elimiitti on valmistettu 1250–1350 °C:ssa, myös 1200 °C lämpötilaa on käytetty. Esimerkiksi Magrla et al. (2016) valmisti ye'elimiittiä kalkkikivestä, kipsistä ja korundista (Al_2O_3) sintraamalla lähtöaineita 1200 °C:ssa kolmen tunnin ajan. Tutkimuksessa selvitettiin ye'elimiittiklinkkerin hydrataatiota 1, 5, 29, 82, 124 ja 180 päivän iässä. Hydrataatiokoetta varten klinkkeriin sekoitettiin vettä suhteessa 0,3, jonka jälkeen näytteet jätettiin kovettumaan. XRD-analyysin jälkeen näytteistä löytyi ensimmäisestä päivästä saakka ye'elimiittiä, ettringiittiä sekä monosulfaattia, eikä tulokset muuttuneet puoli vuotta kestäneen koejakson aikana. Magrla et al. (2016) päätteli tulosten kertovan siitä, että ettringiitin saostaminen ye'elimiittiä käyttäen ei ole mahdollista tämän kaltaisessa yhden lähtöaineen systeemissä. Magrla et al. (2016) myös epäili veden määrän olleen liian alhainen, mutta El Khessaimi et al. (2018) tekemien havaintojen perusteella syy voi olla myös kipsin puute.

Ye'elimiittipohjaista materiaalia voidaan valmistaa myös teollisuuden sivutuotteista. Aihetta on tutkinut muun muassa Isteri et al. (2019), joka valmisti tutkimuksessaan CSAB-sementtiklinkkeriä teräksen valmistusprosessissa syntyvää senkkakuonaa sekä pääosin lannoiteteollisuutta varten tuotetun fosforihapon valmistuksen yhteydessä syntyvää fosforikipsiä käyttäen. Senkkakuonien pääkomponentit ovat CaO ja Al_2O_3 , lisäksi niissä esiintyy SiO_2 :a, MgO :a, FeO :a, MnO :a sekä pienissä määrin myös muita metallioksiedeja (Heikkinen, 2001). Isteri et al. (2019) tutkimuksessa valmistettiin kolme CSAB-sementtiklinkkeriä: yksi puhtaista laboratoriokemikaaleista, yksi fosforikipsistä (16,5 paino-%) sekä laboratoriokemikaaleista ja yksi kuonasta (64,3 paino-%), fosforikipsistä (16,1 paino-%) sekä laboratoriokemikaaleista. Rietveldin menetelmällä suoritettun XRD-analyysin perusteella se klinkkeri, johon kuonaa oli sekoitettu, oli kaikista ye'elimiittipitoisin, joskaan erot eivät olleet merkittäviä. Tutkimuksessa selvitettiin lisäksi klinkkereistä valmistettujen näyteprismojen puristuslujuuksia, joiden osalta kuonaa sisältänyt näyte oli hieman heikompi 24 tunnin lujittumisen jälkeen, mutta viikon iässä ero oli jo lähes olematon. Saadut tulokset osoittavat, että ye'elimiittipohjaisen materiaalin valmistus teollisuuden sivuvirtoja käyttäen on

mahdollista ja näitä materiaaleja hyödyntäen ye' elimiitin valmistuksen kuluja saadaan alennettua ja päästöjä pienennettyä. (Isteri et al., 2019)

2.2 Larniitti – C_2S – Ca_2SiO_4

Dikalsiumsilikaatti (luonnossa larniitti) on mineraali, joka voi esiintyä viitenä eri polymorfina. Näitä polymorfeja kuvataan kirjallisuudessa etuliitteillä: α , α'_H , α'_L , β ja γ (esimerkiksi Yamnova et al., 2011). Ensimmäiset kolme muotoa ovat niin kutsuttuja korkean lämpötilan muotoja ja jälkimmäiset muodostuvat alle 725 °C lämpötilassa (Wesselsky & Jensen, 2009). Koska eri polymorfeilla on eri nimiä, kutsutaan tässä työssä synteettisiä polymorfeja jatkossa termillä C_2S , joka ei itsessään ota kantaa mineraalin kidemuotoon (polymorfiin) vaan mineraalin kemialliseen koostumukseen. Tämän tutkimuksen kannalta merkittävin polymorfi on metastabiili ja monokliiniseen kidejärjestelmään kuuluva β - C_2S (larniitti), jota sementin valmistuksessa kutsutaan myös beliitiksi. α - ja γ -muodoissa esiintyvät C_2S :t ovat kidejärjestelmältään rombisia. (Wesselsky & Jensen, 2009) Larniitti esiintyy myös luonnossa ja sen tyyppipaikka on Scawt Hillillä Pohjois-Irlannissa, lähellä Larnen kylää (Tilley, 1929). Luonnossa pieninä kiteinä esiintyvän larniitin on havaittu sisältävän piin ja kalsiumin lisäksi pienissä määrin myös esimerkiksi natriumia, magnesiumia, alumiinia sekä fosforia (Yamnova et al., 2011).

Synteettisesti C_2S :a voidaan valmistaa monin eri tavoin. Valmistustavasta, käytettävistä välineistä sekä raaka-aineista riippuen lopputulos voi vaihdella paljonkin. Merkittävin muuttuja C_2S :n muodostumisessa on lämpötila, joka tulisi saada laskettua mahdollisimman nopeasti alas korkeasta sintrauslämpötilasta, jotta ei-toivotuilta faasimuutoksilta vältyttäisiin. Esimerkiksi sementtiteolisuuden kannalta epätoivottu muutos on β - C_2S :sta γ - C_2S :ksi, sillä näistä jälkimmäinen on lähes täysin reagoimaton veden kanssa ja lisäksi γ - C_2S aiheuttaa sementissä pölyämistä. β - C_2S :n valmistaminen on huomattavasti helpompaa kuin esimerkiksi α'_H - C_2S :n, joten sementtiteollisuus on pääasiassa keskittynyt tutkimaan β - C_2S :n ominaisuuksia ja valmistusta. Lisäksi on huomioitava, että vaikka valmistuksen aikana ja korkeassa lämpötilassa materiaali olisi saavuttanut jonkin kolmesta korkean lämpötilan polymorfeista, on jäähtytyksen jälkeen lopputuloksena harvoin mikään näistä, sillä α - C_2S , α'_H - C_2S ja α'_L - C_2S ovat erittäin harvoin stabiileja huoneenlämmössä. (Wesselsky & Jensen, 2009)

Lähtöaineina C_2S :n valmistuksessa käytetään kalsiumoksidia (CaO) sekä piidioksidia (SiO_2). Suurimmassa osassa aiemmista tutkimuksista kalsiumoksidin lähteenä on käytetty kalsiittia ($CaCO_3$), joka ensin kalsinoidaan, jotta ylimääräinen hiilidioksidi (CO_2) saadaan poistettua. C_2S :n erilaisia valmistustapoja ovat niin sanottu kiinteän tilan metodi (solid state synthesis) (esimerkiksi Wesselksy & Jensen, 2009), sol-gel-metodi (esimerkiksi Chrysafi et al., 2007) sekä yksi sol-gel -metodin versio: Pechini-prosessi (esim. Hong & Young, 1999). Aikaisemmissa kiinteän tilan valmistusta koskevilla tutkimuksilla käytetty sintrauslämpötila sekä -aika ovat vaihdelleet eri tutkimusten välillä. Yhteistä kaikissa menetelmissä on kuitenkin se, että lämpötilan tulee olla korkea ($>1400\text{ }^{\circ}C$), jäähtymisen huippulämmöstä huoneenlämpöön nopea sekä sintrauskertoja tarvitaan useita ja näiden välissä näyte pitää jauhua ja sekoittaa (esimerkiksi Chrysafi et al., 2007).

Käytettäessä sol-gel-metodia tai Pechini-prosessia saadaan tarvittavaa lämpötilaa laskettua. Esimerkiksi Chrysafi et al. (2007) käytti sol-gel-metodia tutkimuksessaan ja onnistui valmistamaan β - C_2S :a $1000\text{ }^{\circ}C$:een lämpötilassa kolmen tunnin sintrausajalla. Sol-gel-metodin perusideana on sekoittaa lähtöaineita yhdessä nestemäisen aineen, esimerkiksi tetraetyyliortosilikaatin ($C_8H_{20}SiO_4$), veden sekä etanolin kanssa. Menetelmä perustuu hydrolyysireaktioon sekä kondensoitumiseen, joiden avulla lähtömateriaalit muodostavat geelimäisen materiaalin. Muodostunutta geeliä sintraamalla saadaan reaktiossa muodostunut mineraali erotettua jatkokäsittelyä varten. (Lis et al., 2006) Sol-gel-metodin hyödyntäminen sementtifaasien valmistuksessa ei ole vielä kovinkaan yleistä, vaikka sen merkittäviin hyötyihin kuuluukin alhainen lämpötila. Hong & Young (1999) tutkivat Pechini-prosessin hyödyntämistä C_2S -faasien valmistuksessa. Heidän tutkimuksensa perusteella Pechini-prosessia käytettäessä β - C_2S :a saatiin valmistettua, kun lämpötila oli $800\text{--}1200\text{ }^{\circ}C$:tta ja ei toivottu γ - C_2S alkoi muodostua vasta tätä korkeammilla lämpötiloilla.

Useissa C_2S :n valmistukseen tähtäävissä kiinteän tilan menetelmiin perustuvissa tutkimuksissa on lähtöaineiden (SiO_2 ja $CaO/CaCO_3$) sekaan sekoitettu pieniä pitoisuuksia lisäaineita, joiden tarkoituksena on stabiloida reaktiota ja näin estää esimerkiksi liian hitaasta lämpötilanlaskusta johtuvaa faasimuutosta. Mahdollisia lisäaineita ovat muun muassa Wesselsky & Jensenin (2009) käyttämät magnesiumoksidi (MgO), korundi (Al_2O_3), boorihappo (H_3BO_3), booraksi ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) sekä natriumnitraatti ($NaNO_3$). Chan et al. (1992) sekoitti C_2S -faaseja tutkiessaan lähtöaineiden joukkoon pienet määrät kaliumoksidia (K_2O) sekä alumiinioksidia (Al_2O_3). Wesselsky & Jensenin (2009) tutkimuksessa materiaalien valmistusmetodina käytettiin

yksinkertaistettuna seuraavaa: lähtöaineet sekoitetaan homogeeniseksi massaksi, jonka jälkeen ne pelletoidaan tai tiivistetään platinaupokkaaseen. Näyte asetetaan kammiouuniin siihen lämpötilaan, jossa sintraus on tarkoitus suorittaa ja sitä pidetään samassa lämpötilassa koko sintrauksen ajan. Kuumennusajan täytyttyä kuumasta uunista ulosotetun platinaupokkaan sisältö kaadetaan jäähdytetyllä alustalla olevan suurempaan metalliseen astiaan, jolloin lämpötila putoaa nopeasti. Tämän jälkeen näyte jauhetaan ja seulotaan 63 µm seulan lävitse, minkä jälkeen sintraus suoritetaan uudelleen kahdesta viiteen kertaan, kunnes haluttu puhtaus saavutetaan. Tällä menetelmällä 1450 °C:een lämpötilassa ja 1 h 45 min sintrausajalla Wesselsky & Jensen (2009) onnistuivat valmistamaan booristabiloitua α' -C₂S:a booraksia sekä boorihappoa käyttäen ja booristabiloitua β -C₂S:a boorihappoa käyttäen. (Wesselsky & Jensen, 2009)

2.3 Ettringiitti – C₆A\$₃H₃₂ – Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·32H₂O

Ettringiitti on neulamaisena tai prismaattisena esiintyvä heksagoninen / trigoninen mineraali (Taylor, 1990). Sementtiteollisuudessa ettringiitti muodostuu esimerkiksi ye’elimiitin hydrataatioreaktion kautta tai sementin sisältämistä alumiini- ja rikkipitoisista epäpuhtauksista. Ettringiittiä on alettu tutkia enenevässä määrin sementtiteollisuuden tarpeisiin, ei pelkästään CSA-sementtien Portlandsementtiä pienemmän hiilijalanjäljen (esimerkiksi Hanein et al., 2018) vaan myös sen vuoksi, että ettringiitin muodostuminen tapahtuu nopeasti, mikä johtaa nopeaan lujittumiseen (Glasser & Zhang, 2001). Luonnossa ettringiitti esiintyy värittömänä tai kellertävänä ja suhteellisen pehmeänä mineraalina ja sen tyyppilokaatio on Ettringenissä, Rhineland-Palatinatessa Saksassa (Mindat, 2009).

Ettringiittiä voidaan valmistaa synteettisesti useammista eri lähtöaineyhdistelmistä. Chen & Juenger (2011) tutkivat ettringiitin muodostumista ye’elimiitin hydrataatioreaktion kautta sekoittamalla ye’elimiittiä ja kipsiä eri suhteessa. Kokeissa havaittiin, että näytteissä, joissa kipsin määrä oli vähäinen, osa ye’elimiitistä jäi reagoimatta, mutta tilalle ei myöskään muodostanut muita faaseja. Sekoitettaessa ye’elimiittiä, kipsiä ja vettä ettringiitin muodostumisen kaava on esitetty yhtälössä 1 (Chen & Junger, 2011; Kasselouri et al., 1995):



Kasselouri et al. (1995) havaitsi ye'elimiitin hydrataatiota tutkiessaan, että ye'elimiitti reagoi veden kanssa kosketuksiin jouduttuaan nopeasti ja hydratoituu kokonaan ensimmäisten kuuden tunnin aikana. Samassa ajassa kipsin määrä oli hiukan pienentynyt, mikä johtuu sen kulumisesta ettringiitin muodostumisreaktiossa. Kasselouri et al. (1995) havaintojen perusteella ye'elimiitti reagoi voimakkaasti jo ensimmäisen tunnin aikana muodostaen merkittävän määrän ettringiittiä. Neulamaisen muotonsa ettringiittikiteet saavuttivat kahden päivän aikana ja seitsemän päivän kuluttua kokeen alusta ettringiitti alkoi muodostaa prismaattisia kiteitä.

Stabilointi- ja immobilisointitarkoitukseen ettringiitti soveltuu hyvin, sillä ettringiitti on niukkaliukoinen sulfaatti, joten siihen sitoutunut SO_4^{2-} ei pääse liukenemaan ympäristöön. Outotecin mukaan ettringiitin liukoisuustasapainoa kuvaava K_{sp} -arvo 25 °C:een lämmössä on 10^{-45} , kun esimerkiksi kipsillä se on 3.1×10^{-5} (Natri, 2014). Jotta ettringiittiä voi muodostua, tulee pH:n olla välillä 10.5–13 (Chrysochoou ja Dermates, 2006; viitattu lähteisiin: Daminot ja Glasser, 1992; Daminot ja Glasser, 1993; Perkins ja Palmer, 1999). Ettringiittiä voidaan rakenteensa puolesta pitää varsin vastaanottavaisena, sillä sen rakenteessa on sellaisia paikkoja, jotka voidaan täyttää monilla eri metalli-ioneilla ioninvaihdon kautta. Ettringiittiryhmän yleinen kaava voidaan ilmaista $\text{Ca}_6[\text{X}3(\text{OH})_6]_2 (\text{Y})_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, jossa X on jokin kolmenarvoinen metalli-ioni, esimerkiksi Fe^{3+} tai Cr^{3+} ja Y jokin oksianioni, esimerkiksi SO_4^{2-} , CO_3^{2-} tai CrO_4^{2-} (Perkins & Palmer, 1999). Lisäksi Ca^{2+} -ionien on mahdollista korvautua muun muassa seuraavien kahdenarvoisten ionien kanssa: Fe^{2+} , Ni^{2+} sekä Zn^{2+} (Peysson et al., 2005). Edellä mainittujen hyödyntäminen käytännössä tarkoittaa sitä, että ettringiitin muodostumisreaktiolla on mahdollista puhdistaa raskasmetallipitoista jätevettä ja saada vedessä olevat metalli-ionit ja/tai oksianionit osaksi ettringiitin niukkaliukoista hilarakennetta.

Ettringiitin muodostumista jätevesin puhdistuksessa sekä raskasmetallien stabiloinnissa ja immobilisoinnissa ovat tutkineet muun muassa Madzivire et al. (2010) sekä Tolonen et al. (2016). Suomalaisyritys Outotecillä on patentti ettringiittisaostuksen hyötykäytöstä kaivosvesin puhdistamisessa (katso 4.1.2). Kaikissa näissä tutkimuksissa ettringiitti on muodostettu joistakin muista lähtöaineista kuin ye'eliimiitistä ja C_2S :sta.

Vaikka ettringiitti onkin yksi niukkaliukoisimpia sulfaatteja (Virola & Raivio, 2000), on sen stabiilisuus pieni epävarmuustekijä puhuttaessa ettringiitin hyödyntämisestä jätevesien puhdistuksessa. Taylor et al. (2001) mukaan ettringiitti on metastabiili ilma-atmosfäärissä yli 70 °C:een lämmössä tai yli 90 °C:een lämmössä, mikäli mukana on

reilusti sulfaattia. Ettringiitti voi siis alkaa metamorfoitua muodostumisen jälkeen, mikäli lämpötila kohoaa liian korkealle. Stabiiliuuteen vaikuttaa myös kiteiden koko: mikäli ettringiitti muodostaa syntyessään isoja kiteitä, on se todennäköisemmin stabiilimpi kuin pieniä kiteitä muodostaessaan (Taylor et al., 2001). Ettringiittin alkaessa hajota sellaisessa ympäristössä, jossa vettä on tarjolla ja jossa veden paine ylittää tietyn tason voi tilalle alkaa muodostua amorfista meta-ettringiittiä. Tällainen tapahtuma on kuitenkin todella harvinainen, sillä vaaditut olosuhteet eivät ole yleisiä. (Zhou & Glasser, 2001) Ettringiitin hajoaminen on kuitenkin kompleksinen kysymys, sillä tarkkoja lämpötiloja tai muita hajoamiseen vaikuttavia tekijöitä ei ole pystytty tarkasti määrittämään (Fridrichová et al., 2016).

Fridrichová et al. (2016) tutki ye'elimittin hydrataatioreaktiota 160 päivän ikään saakka kahdessa eri kosteuspitoisuudessa: laboratorio-olosuhteissa, joissa ilmankosteus oli 40 % sekä kyllästetyssä vesihöyryssä. Tutkimuksessa saatiin selville, että ympäröivät olosuhteet vaikuttavat paljon siihen, miten ye'eliimiitti reagoi ja kuinka stabiileja syntyvät faasit ovat. Laboratorio-olosuhteissa säilytetystä näytteestä löydettiin alkuvaiheessa suhteellisen paljon reagoimatonta ye'eliimiittiä ja arvioitua vähemmän ettringiittiä. Mitä pidemmälle kokeessa edettiin, sitä vähemmän ettringiittiä näytteistä löydettiin. Tämän uskottiin liittyvän näytteen kuivumiseen, sillä kyllästetyssä vesihöyryssä säilytetyn näytteen ettringiittipitoisuus kasvoi XRD-analyysin perusteella aina 60 päivän ikään saakka. Kun tutkimuksen alusta oli kulunut 20 päivää, alkoi näytteeseen muodostua ettringiittin lisäksi myös monosulfaattia ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$). Samaan aikaan monosulfaatin kasvavan määrän kanssa näytteen vesipitoisuus alkoi laskea. Syynä monosulfaatin syntymiselle on systeemissä vähäinen sulfaatin osuus, sillä kaikki Fridrichová et al. (2016) kokeen sulfaatista oli peräisin ye'eliimiitistä. Ettringiitti alkaa muuttua monosulfaatiksi, kun systeemissä oleva sulfaatin lähde, esimerkiksi kipsi on kulutettu loppuun (Christensen et al., 2004).

Perusajatus hydrataatioreaktiossa, jonka tuotteena ettringiittiä syntyy, on seuraavanlainen: sekoitetaan vettä sekä sementtimäistä materiaalia, joka pitää sisällään ettringiitin muodostumisen kannalta merkittävät lähtöaineet. Tässä tutkimuksessa lähtöaineena on edellisissä luvuissa esitetyt ye'eliimiitti sekä C_2S . Systeemi jää kuitenkin sulfaatin osalta vajaaksi, koska joukkoon ei sekoiteta ollenkaan kipsiä ja lähtöaineissa olevan sulfaatin määrä ei riitä muodostamaan ettringiittiä. Puuttuvan sulfaatin ettringiitti saa tämän kokeen systeemissä puhdistettavasta, korkean sulfaattipitoisuuden omaavasta nesteestä.

3 HAPAN KAIVOSVALUMA JA SEN SISÄLTÄMÄT HAITTA-AINEET

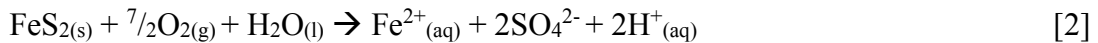
Metallimalmikaivokset tuottavat niin fyysisiä muutoksia ympäristöön kuin myös kemiallista kuormitusta alueelle. Sulfidi- eli kiisumalmikaivoksiin liittyvät happamat kaivosvalumat ovat yksi merkittävimpiä kaivoksiin liittyvistä ympäristöongelmista. Hapan kaivosvaluma itsessään aiheuttaa haittaa vesiekosysteemeille, mutta se voi myös irrottaa kivistä ja kallioperästä raskasmetalleja, jotka voivat kulkeutua vesien ja ravintoketjujen kautta laajallekin alueelle. Tässä työssä tutustutaan sulfaatin sekä kolmen raskasmetallin, kuparin, nikkelin ja sinkin, stabiloimiseen happamasta liuoksesta, jonka voidaan nähdä jäljittelevän tiettyä osaa happamasta kaivosvalumasta. Vaikka tutkittu menetelmä soveltuisikin paremmin kaivoksissa syntyvien jätevesien puhdistukseen, on happaman kaivosvaluman syntyprosessi tutkitun menetelmän ymmärtämiseksi tärkeää tuntea. Tässä luvussa suoritetaan katsaus happamien kaivosvesien syntyyn sekä raskasmetalleihin.

3.1 Hapan kaivosvaluma

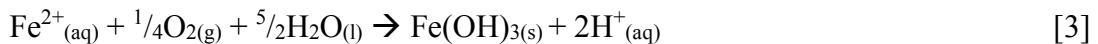
Happamat kaivosvalumat ovat sellaisia sulfidimalmikaivoksista peräisin olevia happamia vesiä, joiden pH on yleisimmin 2–4 (Johnson & Hallberg, 2005). Sulfidimineraaleihin kuuluvat esimerkiksi pyriitti eli rikkikiisu (FeS_2), pentlandiitti ($(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$), kuparikiisu (CuFeS_2) sekä sfaleriitti eli sinkkivälke ($\text{Zn}(\text{Fe})\text{S}$). Tyypillisesti happamilla valumilla on korkea sähkönjohtavuus ja sen raskasmetallipitoisuudet ovat lähtökohtaisesti koholla (Naidoo et al., 2018). Muodostumistapansa vuoksi happamissa valumissa on aina sulfaattia, jonka pitoisuus riippuu vallitsevasta ympäristöstä sekä malmin tyypistä (Johnson & Hallberg, 2005). Happamia kaivosvalumia voi syntyä niin toiminnassa olevissa kaivoksissa kuin jo suljetuillakin kaivosalueilla. Valuman synty linkittyy syvällä maankuoren pelkistävässä oloissa syntyneisiin sulfidimalmeihin, joiden rapautumisherkkyys ilmakehässä olevan hapen ja veden kanssa on voimakas. Päätyessään kosketuksiin ilman kanssa, sivukivikasoissa tai rikastushiekoissa olevat sulfidit voivat hapettua sulfaatti-ioneiksi. Hapettumisen seurauksena syntynyt hapan ja rikkipitoinen vesi liuottaa alueella olevista sivukivistä tai rikastushiekoista metalleja ja näin veden

metallipitoisuus nousee. Riippuen metallista ja sen pitoisuudesta, voi vaikutus ympäröivään luontoon olla merkittävä. (Nordstrom & Alpers, 1999a)

Nordstrom ja Alpers (1999a) esittävät pyriitin reaktion veden ja hapen kanssa yhtälön 2 mukaisesti:



näin siis pyriitin hapettuessa ja päätyessä kosketuksiin veden kanssa syntyy kahdenarvoista rautaa sekä sulfaattia. Reaktio voi edelleen jatkua yhtälön 3 mukaisesti ja muodostunut Fe^{2+} jatkaa reaktiota veden ja hapen kanssa muodostaen rautahydroksidia:



Alueen geologia vaikuttaa paljon siihen, millaista hapanta valumaa alueella voi syntyä: mikäli alueella on paljon reaktiivisia karbonaatteja, esimerkiksi kalsiittia (CaCO_3) tai dolomiittia (CaMgCO_3), neutraloivat ne happaman valuman syntyprosessia ja pH voi nousta korkeammaksi kuin 4. Tällöin valunta voikin olla happaman sijasta joko neutraalia tai alkalista. Valunnan pH taas vaikuttaa siihen, millaisia muita reaktioita valuma voi ympäristössä saada aikaan. Kaikki sulfidimalmit eivät myöskään muodosta samaa määrää hapanta valumaa joutuessaan kosketuksiin ilman ja veden kanssa. Muodostumiseen vaikuttaa merkittävästi malmin koostumus: kun rautasulfidit tai sulfidit, joiden metalli/rikki suhde on <1 saatetaan yhteen ilman ja veden kanssa, happoa voi muodostua. Toisaalta taas esimerkiksi sinkkivälke yksinään ei ala muodostaa hapanta valumaa, sillä vesi ja ilma eivät saa siinä aikaan vastaavia reaktioita. Jos reaktiossa on kuitenkin mukana kolmen arvoista rautaa liuenneena veteen (aqueous ferric iron), voi se toimia hapattimena, joka johtaa happamien kaivosvalumien muodostumiseen myös sinkkivälkkeestä. (Plumlee, 1999) Joissakin tilanteissa karbonaattipitoisia ja emäksisiä aineksia on alueella niin paljon, että hapanta valumaa ei pääse syntymään ollenkaan (Heikkinen & Noras, 2005).

Happamien valuntojen koostumukseen vaikuttaa luonnollisesti se, millaista malmia on louhittu. Esimerkiksi alueilla, joissa sinkkivälkkettä esiintyy laajasti, on sinkki vallitseva metalli happamissa kaivosvalumissa. Tällaisilla alueilla sinkkiä on havaittu myös pH-pitoisuudeltaan neutraaleissa valumissa. (Plumlee et al., 1999) Happamien kaivosvalumien syntyherkkyyteen vaikuttaa myös se, millaisessa muodossa sulfidipitoinen aines on. Jos sulfidipitoinen aines on yhä lohkaremuodossa tai vain rapautumiselle alttiina kallion seinämässä, on hapettumisherkkyys pienempi kuin sen

esiintyessä pienemmän raekoon omaavassa rikastushiekassa. Hienorakeisessa rikastushiekassa sulfidin ilmakehälle sekä vedelle altistuva reaktiopinta-ala on suurempi kuin vain yhdeltä sivultaan vastaaville voimille altistuvan, lohkarreessa kiinni olevan sulfidin.

Happamien valumien päätyessä ulos kaivosalueelta ympäristön hydrologiseen kiertoon, voivat ne saastuttaa läheisiä vesialueita niin pintavesin kuin pohjavedenkin osalta. Saastuneiden vesien kohonneet metallipitoisuudet sekä haitallisten aineiden määrä voivat pilata alueellisesti ekosysteemejä ja biodiversiteetti voi vaarantua. Saastuneessa vedessä oleva sulfaatti happamoittaa vesistöjä sekä nostaa veden suolapitoisuutta. Suolaisen veden ollessa makeaa vettä raskaampaa, vesistöt saattavat myös kerrostua raskaamman veden painuessa pohjalle (Kainuun ely, 2016). Happamia kaivosvalumia syntyy myös kaivoksen sulkemisen jälkeen. Tällaiseen tilanteeseen voidaan päätyä esimerkiksi silloin, kun kaivoksen jälkihuolto ei ole ollut riittävää ja sivukivikasat tai rikastushiekat on jätetty alttiiksi luonnonvoimille. Nykyisin lainsäädännöllä pyritään estämään tällaisten tapahtumien synty, mutta esimerkiksi kaksi vuosisataa toiminut ja 1957 hylätty Orijärven kaivos on ollut yksi merkittävimmistä raskasmetalli- ja sulfaattipäästölähteistä Suomen kaivosteollisuuden historiassa (Simola ja Björn, 2018). Ongelmalliseksi niin toimivissa kuin suljetuissakin kaivoksissa tilanteen tekee vesi, joka voi olla peräisin useista eri lähteistä. Vesi on voinut sataa taivaalta sadevetenä tai virrata alueelle pintavaluntana. Suomessa tilannetta mutkistaa vielä keväisin sulavat lumet, jotka tuottavat suuren vesikuorman (Wessman et al., 2014).

Happamien kaivosvalumien syntymistä pyritään ehkäisemään lainsäädännöllä sekä lupamenettelyillä (katso 5.2). Esimerkiksi Agnico-Eagle AB:n pyörittämän Kittilän kaivoksen rikastushiekka-alueen laajentamista koskevassa Pohjois-Suomen ympäristölupaviraston lupapäätöksessä (Nro 66/09/1, 2.12.2009) tarkennetaan, kuinka kaivos määrittelee sivukiven koostumuksen kahteen eri luokkaan rapautumisherkkyyden, rikki-pitoisuuden sekä haponmuodostuspotentiaalin mukaan. Lisäksi päätöksessä selvennetään, kuinka ongelmallisemmaksi määritellyn Possible Waste Rock -sivukiven kanssa toimitaan ja kuinka niiden läjittäminen tapahtuu keinotekoisen, nesteitä läpäisemättömän alustan päälle. Tällä menettelyllä pyritään estämään mahdollisesti muodostuvan happaman valuman pääsy ympäröivään luontoon. (Pohjois-Suomen ympäristölupavirasto, 2009)

3.2 Stabiloitavat haitalliset aineet sekä niiden raja-arvoja

Tämän tutkimuksen kohteena on sulfaatin, kuparin, nikkelin sekä sinkin puhdistaminen hapanta kaivosvettä jäljittelevästä nesteestä ja edellämainittujen immobilisoiminen suspensiossa syntyvään ettringiittipitoiseen kiintoainekseen. Tutkittavien aineiden kohdalla raja-arvon määrittäminen on haasteellista, sillä kirjallisuudesta löytyvät raja-arvot ovat aina aluekohtaisia (esimerkiksi kansalliset terveyssuositukset talousvedelle) ja jokaisen kaivoksen kohdalla kaivoksesta ulosjohdettavan veden metalli- ja sulfaattipitoisuus on määritetty erikseen. Tässä tutkimuksessa sulfaatin, nikkelin sekä kuparin pitoisuuksia verrataan pääasiassa Sosiaali- ja terveysministeriön asetuksessa 1352/2015 annettuihin talouseveden raja-arvoihin. Kyseisessä asetuksessa ei määritetä raja-arvoa sinkin pitoisuuksille. Koska tämä asetus ei kuitenkaan ota kantaa ympäristölle aiheutuvasta haitasta, on ympäristöhaittaa aiheuttavia raja-arvoja pyritty etsimään muusta kirjallisuudesta. Taulukossa 1 on esitetty eri lähteistä löytyneitä raja-arvoja tutkituille aineille. Tässä kappaleessa esitettyjä raja-arvoja ei todellisuudessa voida suoraan soveltaa happamille kaivosvesille, mutta ne on haluttu esittää, jotta käsitys raja-arvojen vaihtelevuudesta tilannekohtaisesti kävisi selvimmän ilmi. Esimerkiksi juomakelpoisen talouseveden kohdalla nikkelin sallittu enimmäispitoisuus on 0,02 mg/l, kun vaarallinen tai haitallinen pitoisuus vesieläimille on jo kymmenesosa tästä. Toisaalta taas ympäristöluvan turvin sulfidimalmikaivokset voivat laskea eteenpäin sellaista vettä, jonka Ni-pitoisuus on jopa 200-kertainen suhteessa vesiympäristölle haitalliseen arvoon.

Taulukko 1: Raja-arvoja ja määritteitä sulfaatille ja raskasmetalleille eri lähteissä.

Määrittäjä	SO ₄	Cu	Ni	Zn	Lähde
Talouseveden laatuvaatimus	250 mg/l	2,0 mg/l	0,02 mg/l	-	Asetus 1352/2015
Vesiympäristölle vaaralliset ja haitalliset	-	-	0,002 – 0,034 mg/l	-	Asetus 1308/2015
Erään suomalaisen sulfidimalmikaivoksen ympäristölupa	170 mg/l	0,5 mg/l	0,5 mg/l	1,5 mg/l	Turpeinen & Rainio, 2013
Viemäriin johdettavan jäteveden laatu Oulussa	400 mg/l	2,0 mg/l	0,5 mg/l	2,0 mg/l	Oulun Vesi, 2013

AVI:n päivittämän Talvivaaran lupahakemuksen mukaan vuonna 2014 kaivosalueelta ulosjohdettujen vesien sulfaattipitoisuudet vaihtelivat 1200 mg/l ja 5500 mg/l välillä, kun vuodesta 2015 tavoite oli asetettu hieman alemmas 1000 mg/l – 5500mg/l. Samaisessa päätöksessä on ilmoitettu, että ulosjohdettavissa vesissä nikkelin kokonaispitoisuus on 0,1 mg/l. Päätöksessä myös mainitaan, että uusia sulfaatinpoistomenetelmiä tulee etsiä ja löytää – yhtenä mahdollisena poistomenetelmänä sivulla 94 mainitaan ettringiittisaostus. (Aluehallintovirasto, 2014)

Tässä tutkimuksessa mitataan myös näytteiden sähkönjohtavuutta. Sähkönjohtavuus kuvaa liuokseen liuenneiden suolojen pitoisuutta. Se ei siis varsinaisesti kerro terveydellisistä vaikutuksista. Talousvedelle sähkönjohtavuuden tavoitetasoksi on asetettu 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. (Valvira, 2018)

Alaluvuissa 3.2.1 – 3.2.4 on tutustuttu Geologian tutkimuskeskuksen (GTK) 1990-luvulla tekemiin tutkimuksiin purovesien sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuuksista, sillä ne antavat hyvän kuvan siitä, millaisia pitoisuuksia nopeasti liikkuvissa pitavesissä voidaan havaita. Purovesien sulfaatti- tai raskasmetallipitoisuuksista ei voida kuitenkaan tehdä suoria johtopäätöksiä, sillä kaivoksista ulosjohdettavien vesien haitta-ainepitoisuuksien ei voida olettaa olevan vastaavalla tasolla. Kaivoksista peräisin olevat happamat valumat voivat kuitenkin sekoittaa luonnollisessa tilassa olevien pintavesien koostumusta. On myös tärkeää tiedostaa, että raskasmetallit harvoin esiintyvät yksinään. Järupin (2009) mukaan raskasmetallit esiintyvät yleensä yhdessä toisen raskasmetallin kanssa ja näin vaarattomamman aineen esiintyminen voikin viitata jonkin vaarallisemman raskasmetallin olemassaolosta. Näin toimivat esimerkiksi sinkki, lyijy, kupari ja kadmium.

3.2.1 Sulfaatti – SO_4^{2-}

Sulfaatin syntyreaktio sulfidimalmin rapautumisen yhteydessä esitettiin kappaleessa 3.1. Sulfaatti-ionin pitoisuuksia Suomen purovesissä tutkittiin GTK:n toimesta 1990-luvulla, jolloin havaittiin, että pitoisuudet vaihtelivat 1,0–35 mg/l välillä (90 % tutkimuksen analyysituloksista). Rannikkoalueilla sulfaattipitoisuudet olivat huomattavasti korkeampia, tulosten ollen 40–100 mg/l. Kasveille sulfaatissa oleva rikki on tärkeä aines ja kasvit sisältävätkin rikkiä 0,2–1 %. Kasvit sitovat maassa olevista nesteistä sulfaattia ja toimivat näin maaperän rikkipitoisuutta tasapainoittavana tekijänä. (Lahermo et al., 1996)

Sulfaatin yleisenä raja-arvona Suomessa voidaan pitää 250 mg/l, joka on asetuksessa 1352/2015 määritetty raja-arvo talousvedelle. Mikäli veden sulfaattipitoisuus nousee yli 600 mg/l, on sillä laksatiivisia vaikutuksia. Globaalilla tasolla sulfaatin enimmäispitoisuudet juomavesissä on määritetty 250 mg/l ja 500 mg/l välille. (INAP, 2003) Sulfaatti ei ole ainoastaan ongelmallinen ympäristöön päästyään vaan se voi myös aiheuttaa ongelmia malminkäsittelyprosessissa. Sulfaatti myös nopeuttaa käytettyjen laitteiden korroosiota, joten sulfaatin esiintyminen käytetyissä prosessivesissä voi tulla taloudellisestikin kalliiksi (esimerkiksi Teräsrakenneyhdistys, 2015).

3.2.2 Kupari – Cu

Kupari on vesieliölle erittäin myrkyllinen, mutta ihmisille, kasveille sekä eläimille pienissä määrissä välttämätön hivenaine, joka esiintyy luonnossa hapetusasteilla +1 ja +2. Kahdenarvoisena kupari on isomorfinen kahdenarvoisen rauta-, magnesium- sekä sinkki-ionin kanssa. Ultramafisissa ja mafisissa kivissä kuparipitoisuus voi olla 10–100 mg/kg. Myös esimerkiksi mustaliuskeessa voi olla kuparia suurinakin pitoisuuksina. Sulfidimineraaleista yleisimmin kuparia esiintyy kuparikiisussa (CuFeS_2). Happamassa ympäristössä muuten varsin vähäliikkeinen Cu^{2+} -ioni liukenee ja se saattaa myös yhdistyä esimerkiksi sulfaatti-ionin kanssa. Purovesissä kuparin pitoisuudet ovat pieniä, 90 % mittaustuloksista osoitti kuparin pitoisuuden olevan 0,17–2,35 µg/. (Lahermo et al., 1996)

3.2.3 Nikkeli – Ni

Nikkelin pitoisuudet purovesissä ovat hyvin matalia: 0,14–4,0 µg/l (90 % analyysituloksista). Sulfaatin tavoin nikkelin pitoisuudet rannikkoalueella ovat korkeampia kuin maan muissa osissa, etenkin Vaasan seudun happamissa vesissä sekä muutamilla sulfidimalmeista tunnetuilla alueilla, kuten Outokummun seudulla nikkeliä havaittiin suuremmissa määrin. Monien muiden metallien tavoin nikkeli on ihmisille ja eläimille välttämätöntä, mutta suuremmissa pitoisuuksissa se muuttuu myrkylliseksi. Terveys- ja sosiaaliministeriön määrittämää 20 µg/l raja-arvoa nikkelin pitoisuus harvoin ylittää. (Lahermo et al., 1996)

Etenkin nikkelin kohdalla on kuitenkin huomioitava, että vaikka kaivosalueelta ulospäästettävien vesin nikkelipitoisuus saattaa vaikuttaa suurelta suhteessa eliöille haitalliseen määrään, ei kaikki nikkeli ole eliöille vaaraksi. Toisin sanoen kaikki veteen

liennut nikkeli, tai muutkin metallit, ei ole eliöille haitallista. Kun puhutaan eliöille haitallisesta määrästä tiettyä metallia, tulee ottaa huomioon metallin biosaatavuus, johon vaikuttaa metallin konsentraation lisäksi liukoisen hiilen (DOC), kalsiumin sekä vetyionien määrä. Biosaatavuutta määritettäessä huomiodaan, kuinka suuri osa metallista on niin sanotusti ”vapaana”. Biosaatavan metallin osuus ei myöskään ole jatkuvasti sama, vaan se voi vaihdella mittauskertojen välissä. (Kangas, 2018)

3.2.4 Sinkki – Zn

Sinkki on vedenkierron yleisimpiä raskasmetalleja. Sinkkiä esiintyy yleisesti eri kivilajeissa, yleisimmin sinkkivälkkeessä (ZnS) sekä muissa sulfidimineraaleissa ja myös esimerkiksi pyrokseeneissa ja biotiitissa. Myös sinkki on ihmisille ja eläimille tärkeä pienissä pitoisuuksissa. Sinkki itsessään ei ole kovinkaan haitallinen raskasmetallistatuksesta huolimatta, mutta usein tilanteissa, joissa sinkkipitoisuus on korkea, on mukana myös kadmiumia (Cd), joka on eliöille huomattavasti sinkkiä haitallisempi. Ihmiset saavat usein ruoasta suuremman määrän sinkkiä, kuin esimerkiksi juomavedestä. Purovesissä sinkin pitoisuudet olivat 90 %:ssa mittauksia 1,5–25 µg/l. (Lahermo et al., 1996) Mannio et al. (1995) tutki raskasmetallien pitoisuuksia 116 suomalaisen järven vesissä ja tässä tutkimuksissa saatiin selville, että sinkin pitoisuudet järvivedessä ovat jopa pienempiä kuin purovesissä.

4 KAIVOSPERÄISTEN JÄTEVESIEN KÄSITTELY

Kaivosten prosessi- ja jätevesissä sekä happamissa kaivosvalumissa voi olla valtavia määriä ympäristölle haitallisia aineita. Nordstromin ja Alpersin (1999b) mukaan kaikkien aikojen happamin kaivosvesi on löydetty Californian Iron Mountainilta, jossa veden pH saattoi olla jopa negatiivinen. Nordstrom ja Alpers (1999b) ovat tiivistäneet aiempia alueelle tehtyjä tutkimuksia ja todenneet alueelta löydetyn vesiä, joiden pH on ollut -0,7 – -3,6. Alueen sulfaattipitoisuudet ovat olleet myös todella korkeita, litrassa vettä on ollut jopa 360–650 grammaa sulfaattia. Sinkkipitoisuus Iron Mountainin alueella on ollut korkeimmillaan välillä 7,7–23,5 g/l. Tietenkään kaikki kaivosvalunnat tai kaivosten jätevedet eivät ole lähellekkään yhtä myrkyllisiä kuin edellä on esitetty, mutta pienemmissäkin määrin vesissä olevat haitalliset aineet voivat vaikuttaa alueelliseen biodiversiteettiin.

Jätevesien käsittely on kaivosteollisuuden kannalta tärkeässä roolissa, sillä vesienhuoltoa sekä kaivosten ympäristötoimia seurataan ja valvotaan enenevissä määrin. Kaivoksen prosessienkin kannalta on tärkeää, että puhdasta vettä on saatavilla, jotta prosessit toimivat oikein. Ympäristöministeriön mukaan kaivostoiminnasta aiheutuvat merkittävimmät riskit kohdistuvat sulfidimalmiesiintymien kaivamiseen (Kangas, 2018). Tässä luvussa esitellään muutamia erilaisia vedenkäsittelymenetelmiä, joita on tutkittu ja sovellettu joko kaivoksista peräisin olevien jätevesien tai happamien kaivosvaluntojen puhdistamisessa. Erilaisia jätevedenkäsittelymenetelmiä on lukuisia, sillä menetelmät eivät yleensä toimi kaikille jätevesityypeille. Kaivosta suunniteltaessa valittu puhdistusmenetelmä tulee aina valita kokonaisprosessiin sopivaksi. Tässä luvussa esiteltyjen menetelmien lisäksi käytettyjä sulfaatinpoistomenetelmiä ovat ainakin CESR- eli the Cost-Effective Sulfate Removal –menetelmä (INAP, 2003) sekä ranskalaisen Veolia Environnement SA:n luoma menetelmä (US 9,278,875 B2).

4.1 Ettringiittisaostukseen perustuvat menetelmät

Ettringiitin ollessa niukkaliukoinen sulfaatti, on sen käyttöä jätevesien puhdistuksessa tutkittu useilla eri menetelmillä. Koska ettringiitillä on sekä kyky poistaa jätevesistä sulfaattia että ottaa mahdollisesti rakenteeseensa raskasmetalleja, on se erityisen käyttökelpoinen kaivosympäristössä. Ettringiittiä voidaan muodostaa useista eri

lähtöaineista ja alaluvuissa 4.1.1–4.1.4 tutustutaan neljään erilaiseen menettelytapaan, joissa ettringiitin muodostumista on hyödynnetty. Mikäli puhdistettavan veden sulfaattipitoisuus on korkeampi kuin 3000 mg/l, ei ettringiittisaostus puhtaita raaka-aineita käyttämällä ei ole halvin mahdollinen menetelmä, sillä alumiinin tarve on suuri (Runtti et al., 2018). Tähän voitaisiin kuitenkin pyrkiä vaikuttamaan hyödyntämällä ye’elimiitin valmistuksessa erilaisia alumiinipitoisia kuonia ja muita teollisuuden sivutuotteita (Isteri et al., 2019).

4.1.1 Ettringiitin muodostuminen lentotuhkasta, kipsistä sekä alumiinihydroksidista

Madzivire et al. (2010) on tutkinut emäksisten lentotuhkien käyttöä happamien kaivosvaluntojen puhdistamisessa. Tutkimuksessa pyrittiin puhdistamaan pH-arvoltaan neutraalia, synteettisesti valmistettua AMD:ia, jonka koostumus vastasi etelä-afrikkalaisen Mpumalangan kivihilikaivoksesta peräisin olevaa hapanta kaivosvalumaa. Kokeessa sekoitettiin 125 grammaa lentotuhkaa 250 millilitraan synteettistä AMD:ia, jonka jälkeen seoksen pH ja sähkönjohtavuus mitattiin. Kun pH-arvo oli noussut yli 12:een, näytteestä otettiin pienempi osanäyte, jonka jälkeen AMD–lentotuhka -seokseen lisättiin kipsiä sekä amorfista $\text{Al}(\text{OH})_3$:a. Tämän jälkeen näytettä sekoitettiin 15 minuutin ajan, jonka jälkeen lopullinen näyte otettiin. Käytetyn lentotuhkan kemiallinen koostumus on nähtävillä taulukossa 2.

Taulukko 2: Madzivire et al. kokeissaan käyttämän lentotuhkan kemiallinen koostumus prosentteina.

Yhdiste	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	
XRF-tulos	54,01	29,01	4,63	3,99	1,79	1,12	
Yhdiste	K_2O	P_2O_5	SO_3	Na_2O	MnO	LOI	Yht.
XRF-tulos	0,78	0,54	0,24	0,14	0,038	3,7	99,99

Tulosten analysoimiseen Madzivire et al. (2010) käytti seuraavia menetelmiä: XRF, XRD, ICP-MS, ICP-AES sekä SEM. Sekoitettaessa synteettiseen AMD-liuokseen lentotuhkaa pH:n ollessa 12,25 sulfaattipitoisuus laski 4400 ppm:sta 1043 ppm:aan. Tämän pääteltiin perustuvan kalsiumoksidin liukenemiseen veteen ja edelleen kalsiumsulfaatin muodostumiseen. Kun joukkoon lisättiin vielä kipsiä sekä

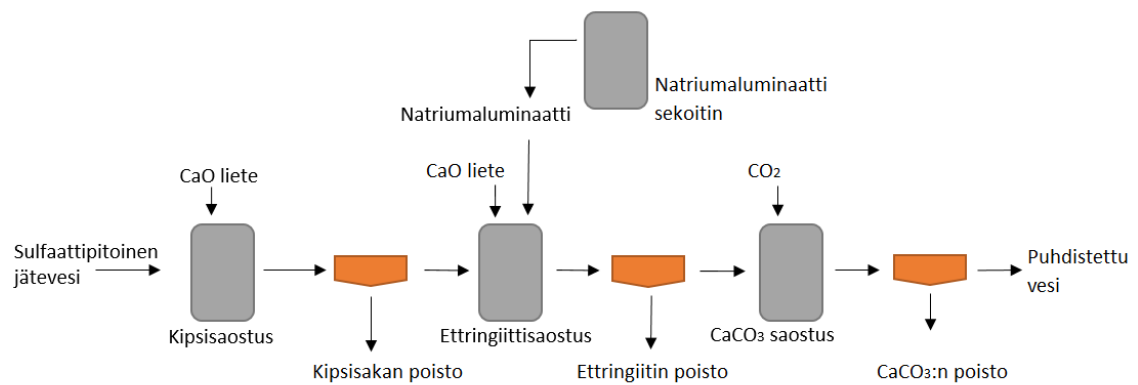
alumiinihydroksidi, sulfaattipitoisuus laski entisestään ja kokeen lopussa sulfaattipitoisuus oli 213 ppm. XRD-datan perusteella havaittiin, että alumiinihydroksidin lisäämisen jälkeen näytteeseen alkoi muodostua ettringiittiä. Ettringiitin muodostuminen todennettiin SEM:llä, jolla havaittiin, että kipsin ja alumiinihydroksidin lisäämisen jälkeen näytteeseen oli alkanut muodostua neulamaisia ettringiittikiteitä. Tulosten perusteella pystyi siis päättelemään, että ettringiitin muodostumisen yhteydessä liuoksessa jäljellä oleva sulfaatti sitoutui ettringiittiin.

4.1.2 FI 126285 B

Suomalainen yhtiö Outotec on patentoinut menetelmän, jossa jätevedestä poistetaan sulfaattia, kalsiumia ja/tai muita liukoisia metalleja ettringiittisaostuksen avulla. Menetelmän prosessikaavio on nähtävissä kuvassa 1. Outotecin patentissa on viisi päävaihetta, jotka ovat:

- 1) Kipsisaostus, jossa kalsiumyhdiste tai kalsiumia sisältävä yhdiste sekoitetaan jäteveeseen, minkä seurauksena syntyy kipsirikas liete. Syntynyt kiintoaine voidaan poistaa ennen seuraavaan vaiheeseen siirtymistä
- 2) Ettringiittisaostus, jossa toinen kalsiumyhdiste tai kalsiumia sisältävä yhdiste yhdessä alumiiniyhdisteen tai alumiinia sisältävän yhdisteen kanssa sekoitetaan seoksen joukkoon ja tuotteena syntyy niin sanottu toinen liete, joka sisältää ettringiittiä sekä kipsiä
- 3) Ensimmäisessä erotusvaiheessa lietteen neste ja kiintoaine erotetaan, jolloin syntyy ensimmäinen liuos
- 4) Neutralisointivaiheessa karbonaattipitoinen aine sekoitetaan ensimmäiseen liuokseen, jolloin syntyy kalsiumkarbonaattia
- 5) Toisessa erotusvaiheessa kalsiumkarbonaatti erotetaan nesteestä, jolloin syntyy puhdistettu neste.

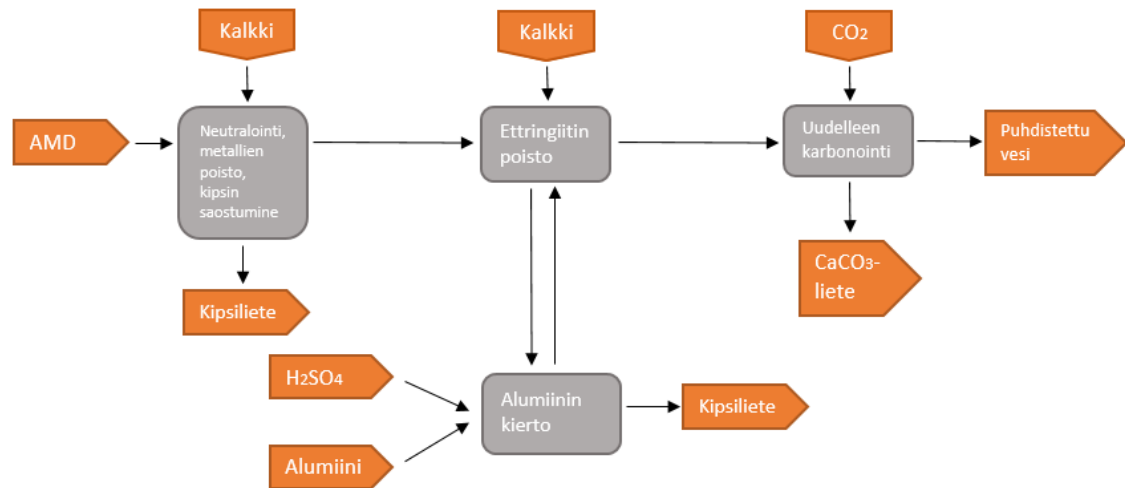
Viidennen vaiheen jälkeen syntynyt puhdistettu neste sisältää siis huomattavasti pienemmän määrän sulfaattia, kalsiumia ja/tai muita liuenneita metalleja kuin jätevesi sisälsi prosessin alussa. Outotec ei ole patentoinut pelkästään käytettyä menetelmää vaan myös menetelmässä käytetyt varusteet ja laitteistot. (FI 126285 B, 2014)



Kuva 1: Outotecin ettringiittisaostusmenetelmän prosessikaavio (mukaillen Natri, 2014).

4.1.3 SAVMIN-prosessi

Smit (1999) tutki viisivaiheista ettringiittisaostusta Etelä-Afrikassa, jossa kaivostoiminta oli saastuttanut vesiä ja nostanut sulfaattipitoisuudet liian korkealle tasolle. Smitin tutkiminen menetelmä on hyvin samantapainen kuin Outotecin myöhemmin, vuonna 2014 patentoima menetelmä. Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa veden pH nostetaan tasolle 12 syöttämällä siihen kalkkia, jolloin muun muassa magnesium saostuu magnesiumhydroksidiksi. Toisessa vaiheessa joukkoon sekoitetaan kipsikiteitä, joiden tarkoituksena on toimia kasvupintana saostuvalle kipsille, josta suurin osa poistetaan nesteestä käynnissä olevan vaiheen lopussa. Kolmannessa vaiheessa joukkoon sekoitetaan alumiinihydroksidi, minkä seurauksena saostuu ettringiittiä. Ettringiitin saostuminen poistaa nesteestä sekä jäljellä olevaa kalkkia että kipsiä. Saostunut ettringiitti voidaan poistaa nesteestä joko suodattamalla tai sakeuttamalla. Tämän jälkeen siirrytään vaiheeseen neljä, jossa jäljellä olevaan liuokseen syötetään hiilidioksidia, jotta pH saadaan laskemaan sopivalle tasolle. CO_2 reagoi yhdessä CaO :n kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia (CaCO_3). Tämän jälkeen liuos suodatetaan ja jäljelle jäänyt neste on sulfaattipitoisuudeltaan pienempi kuin alussa. Menetelmän viidennessä vaiheessa saostunut ettringiitti sekoitetaan rikkihappoon, jonka pH on paljon matalampi kuin ettringiitin stabiilisuus vaatisi. Tämän seurauksena ettringiitti hajoaa ja luovuttaa rakenteessaan olevan alumiinihydroksidin käytettäväksi uudelleen. Samassa yhteydessä kipsillä rikastuneessa nesteessä ettringiitin rakenteesta irronneet muut aineet muodostavat kalsiumsulfaattia. Prosessin prosessikaavio on esitettyä kuvassa 2. (Smit, 1999)



Kuva 2: SAVMIN ettringiittisaostuksen prosessikaavio (mukaillen WMB 4431/2582/2/P, 2019)

4.1.4 Ettringiittisaostus verrattuna biologisiin sulfaatinpoistomenetelmiin sekä membraanikalvoteknologiaan

Kinnunen et al. (2018) tutki neljää erilaista menetelmää, joilla voidaan poistaa sulfaattia kultakaivoksesta peräisin olevasta rikastusvedestä. Tavoitteena oli löytää menetelmistä se, joka poistaa sulfaatin kaikista tehokkaimmin sekä taloudellisimmin. Ensimmäinen tutkittu menetelmä, kipsisaostus, toimi itseasiassa enemmänkin alkukäsittelymenetelmänä, sillä kokeen alkuvaiheessa sulfaatin pitoisuus tutkittavassa näytteessä oli 8000 mg/l. Toisena puhdistusmenetelmänä käytettiin ettringiittisaostusta, jonka merkittävimmäksi hyödyksi tutkimuksessa todettiin saostuneen ettringiitin stabiilius. Kolmas menetelmä oli biologinen ja se perustui anaerobisiin mikro-organismeihin. Viimeinen testattu menetelmä pohjautui membraanikalvoteknologiaan. (Kinnunen et al., 2018), joka perustuu käänteisosmoosiin sekä tiheiden kalvojen käyttämiseen (Rautenbach et al., 2000).

Kokeissa käytetty sulfaattirikas rikastushiekka-altaan vesi oli peräisin Kittilän kultakaivokselta. Ensimmäisen tutkitun menetelmän (kipsisaostus) jälkeen sulfaatin pitoisuus oli saatu pudotettua 8000 mg/l → 1400 mg/l. Samaisessa kokeessa huomattiin, että pääosa kipsisaostuksesta tapahtui ensimmäisen 20 minuutin aikana. Ettringiittisaostuksen yhteydessä sulfaatin pitoisuus saatiin tiputettua 750 mg/l, joka on muihin ettringiittisaostuksella saavutettuihin tuloksiin nähden varsin heikko. Kinnunen et al. (2018) havaitsi kokeissaan, että merkittävin osa ettringiitin saostumisesta tapahtui 10

minuutin sisällä sekoituksesta. Mikro-organismien avulla sulfaatin pitoisuus saatiin putoamaan 350 mg/l ja kalvoteknologian avulla lähes kaikki sulfaatti oli saatu poistettua, lopputuloksen ollessa 23 mg/l (Kinnunen et al., 2018).

Rautenbach et al. (2000) mukaan kalvoteknologian käyttö ei kuitenkaan ole tarvittavan tehokasta kaivosympäristössä, sillä menetelmän avulla ei kyetä puhdistamaan kaikkea jätevettä takaisin prosessiin. Kinnunen et al. (2018) vahvistaa Rautenbach et al. (2000) havainnot: kalvoteknologian avulla vain 40 % nesteestä saatiin puhdistettua. Taloudelliselta kantilta katsottuna ettringiittisaostus oli menetelmistä kallein. Laskelmat suoritettiin 200 m³/h veden syötölle. Vuosittaiset kustannukset ettringiittisaostukseen perustuvalle menetelmälle olivat 3,13 miljoonaa euroa, biologiselle menetelmälle 2,73 miljoonaa euroa, kalvoteknologiaan perustuvalle 1,39 miljoonaa euroa ja kipsisaostukselle 1,1 miljoonaa euroa. Vaikka menetelmien kustannuserot vaihtelivatkin paljon, ei mitään menetelmää haluttu poissulkea, sillä kaikki olivat toimivia ja keskenään mahdollisesti yhdistettäviä. (Kinnunen et al., 2018)

4.2 Läpivirtauskolonnien käyttö kaivosvesien puhdistamisessa

Tässä tutkimuksessa sovelletun kolonninkokeen perusta on seuraavanlainen: hapan kaivosvesi juoksutetaan hiekalla ja ye’elimiitti–C₂S-seoksella täytetyn putken (kolonni) lävitse tietyllä virtausnopeudella. Kolonnin lävitse virraneesta nesteestä määritetään sulfaatti- ja muut halutut haitta-ainepitoisuudet. Kolonnien käytännöllisyyttä jätevesien puhdistuksessa ovat tutkineet muun muassa Ali & Gupta (2007). Heidän mukaansa menetelmä olisi helposti sovellettavissa jäteveden puhdistuksessa, koska käyttökelpoisia adsorpentteja (aines, jolla puhdistus tapahtuu) on saatavilla lukuisia. Vaihtoehtoisia materiaaleja ovat esimerkiksi erilaiset lentotuhkat sekä red mud (alumiinin valmistuksessa syntyvä jäte). Tämän lisäksi menetelmä on varsin nopea, sillä vesi voidaan kierrättää kolonnin lävitse 15–120 minuutissa, jolloin puhdistus on varsin nopeaa. (Ali & Gupta, 2007)

Kolonnikokeiden soveltuvuutta kaivosympäristössä on tutkinut esimerkiksi Wang et al. (2019). Tutkimus koostui kahdesta vaiheesta: ensimmäisessä vaiheessa selvitettiin, kuinka paljon rikastushiekasta liukenee veteen haitta-aineita ja toisessa vaiheessa selvitettiin, kuinka paljon näistä haitta-aineista saadaan poistettua maa-aineksen läpi virtauttamalla. Kokeessa täytettiin ensimmäinen kolonni (K1) rikastushiekalla, minkä jälkeen kolonnin lävitse juoksutettiin sadevettä. Läpi juoksutetusta sadevedestä mitattiin

alkuainepitoisuudet ja näin voitiin päätellä, kuinka paljon rikastushiekasta liukenee metalleja sadeveteen. Tämän jälkeen saastunut sadevesi juoksutettiin toisen, ilmakeivillä riisipellosta peräisin olevalla maa-aineksella täytetyn kolonnin (K2) lävitse, minkä jälkeen nesteelle suoritettiin jälleen alkuaineanalyysit. Tutkimuksessa saatiin selville, että juoksuttamalla K1:n lävitse sadevettä virtausnopeudella 5,63 ml/h, liukeni sadeveteen raskasmetalleja juomaveden rajat ylittäviä määriä. K2:n lävitse 5,53 ml/h virtausnopeudella juoksutettu saastunut sadevesi sen sijaan puhdistui monien raskasmetallien osalta (esimerkiksi Cr, Ni, Cu ja Pb), mutta Zn ja Cd osalta raskasmetallipitoisuudet säilyivät talousvesikäyttöön kelpaamattomina. (Wang et al., 2019)

4.3 Happaman kaivosveden pH:n nostaminen

Ettringiitin muodostumisen kannalta on ehdotonta, että pH-arvo on välillä 10,5 – 13 (Chrysochoou & Dermates, 2006). Koska happamat kaivosvalumat ovat nimensä mukaisesti usein hyvinkin happamia, täytyy niiden pH:ta nostaa jollakin tavoin. Masindi et al. (2017) tutki kahdeksan eri emäksisen aineen vaikutuksia happamien kaivosvaluntojen pH-arvoon, kun niitä sekoitettiin AMD:n kanssa erilaisilla pitoisuuksilla. Tutkimuksessa käytettiin eteläafrikkalaisen Mpumalangan kivihiilikaivoksen tuottamaa AMD:ia. Kokeessa sekoitettiin vuorollaan 1, 5, 10, 15 ja 20 grammaa emästä yhteen litraan AMD:ia, jonka jälkeen liuosta sekoitettiin 60 minuutin ajan pystysekoittajalle 650 rpm nopeudella. Tämän jälkeen näytteet analysoitiin ICP-MS, XRF sekä SEM-EDS menetelmiä apuna käyttäen.

Kaikkien emästen kohdalla toistui oletettu kaava: mitä enemmän emästä lisättiin, sitä korkeammaksi pH nousi. Kokeen tulokset ovat nähtävissä taulukossa 3. Tuloksia tarkasteltaessa on helppo huomata, että kokeessa käytetyillä annosmäärillä ainoastaan natriumhydroksidilla, kalsiumhydroksidilla sekä kalsiumoksidilla oli kyky nostaa happaman kaivosvaluman pH alueelle, jolla ettringiitin muodostuminen on mahdollista.

Taulukko 3: Eri emästen vaikutus happaman kaivosvalunnan pH-arvoon yhden litran sekoituksella. Ettringiitin muodostumisen kannalta riittävät pH-arvot tummenettu.

(Masindi et al., 2017)

Emäs /annostus	0 g	1 g	5 g	10 g	15 g	20 g
Natriumhydroksidi	1,8	2	7	12,9	13,2	13,3
Kalsiumhydroksidi	1,8	2,1	4,1	10,9	12,6	12,7
Kalsiumoksidi	1,8	2,2	2,5	5,6	10,8	12,5
Magnesiitti	1,8	1,8	6,3	9,1	9,4	10
Periklaasi	1,8	2,1	6,6	9,7	9,8	9,9
Natriumkarbonaatti	1,8	1,9	3,7	6,6	7,7	9,2
Brusiitti	1,8	1,8	3,5	5,4	6	7,3
Kalkkikivi	1,8	2,1	3,5	5,8	6,2	6,3

Kokeessa ei tutkittu ainoastaan pH-arvon muutosta vaan myös tiettyjen metallien pitoisuuksien muutoksia. Mielenkiintoista olikin se, että magnesiumpohjaisilla emäksillä – magnesiitilla (MgCO_3), periklaasilla (MgO) sekä brusitiilla ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) – alumiinin, raudan sekä mangaanin pitoisuudet vähenivät nopeasti, kun emäksen annostus oli 15 tai 20 grammaa. Jo 10 gramman periklaasin tai magnesiitin käytöllä mangaanin ja raudan pitoisuudet putosivat lähelle nollaa. (Masindi et al., 2017)

Kalkkikivi, kalkki ja kalsiumhydroksidi ovat kaikki kalsiumpohjaisia emäksiä. Kaikkien näiden avulla alumiinin pitoisuudet jätevedessä laskivat jo 1 gramman annoksella. Kun annoskoko nousi 10 grammaan ja sen ylitse, käytännössä kaikki alumiini oli poistunut AMD:sta. Vastaavia havaintoja tehtiin raudan kohdalla: kun emästä lisättiin 5 grammaa tai enemmän, pitoisuus putosi lähelle olematonta. Kaikki kalsiumpohjaiset emäkset kykenivät lisäksi laskemaan liuoksen sulfaattipitoisuutta niin hyvin, että optimaalisissa olosuhteissa sulfaattipitoisuus oli kalkkikäsittelyn jälkeen 3705 mg/l, kalsiumhydroksidikäsittelyn jälkeen 3005 mg/l ja kalkkikivikäsittelyn jälkeen 9000 mg/l. (Masindi et al., 2017)

Myös Tolonen et al. (2014) on tutkinut kalsiumhydroksidin käyttöä kaivosvesien neutralisoinnissa. Tutkimuksessa käytetty kaivosvesi oli peräisin suomalaisesta kupari-sinkki -kaivoksesta. Tutkimuksessa havaittiin, että kalsiumhydroksidin avulla sulfaatin pitoisuus onnistuttiin laskemaan alkuhetken 7500 mg/l:ssa kokeen lopun 2500 mg/l:ssa, kun 800 millilitraan AMD:a sekoitettiin 10 paino-% verran kalsiumhydroksidilietettä.

5 KAIVOSTOIMINTA JA YMPÄRISTÖ SUOMESSA

Kaivostoiminnan vaikutukset ympäristöön siroutuvat koko kaivoksen elinkaaren ajalle. Kaivannaisteollisuuden ympäristövaikutus voi olla sekä fysikaalista (maaston muokkaus) että kemiallista (kemikaalipäästöt ympäristöön). Se, kuinka paljon vaikutusta syntyy, riippuu siitä, missä vaiheessa elinkaarta ollaan. Esimerkiksi malminetsinnän vaikutukset ympäristöön ovat pääsääntöisesti pienempiä kuin perustetun kaivoksen tuotantovaiheen. Malminetsintävaiheessa vaikutukset ympäristöön ovat paikallisia ja tämä saattaa johtaa käytetystä menetelmästä riippuen yksittäisten eliöiden tai kasvien häviämiseen pienellä alalla. Myös tuotantovaiheen ympäristövaikutukset ovat lähtökohtaisesti paikallisia tai enintään alueellisia, joskin vahinko- tai onnettomuustilanteessa vaikutuspiiri saattaa kasvaa suuremmaksi. Suljetun kaivoksen vaikutukset ympäristöön riippuvat paljon louhitun materiaalin koostumuksesta sekä jälkihuollon suorittamisesta. Tässä luvussa suoritetaan lyhyt katsaus kaivostoimintaan Suomessa sekä kaivostoimintaa ohjaavaan lainsäädäntöön, sillä se luo merkittävän pohjan työssä tutkitun menetelmän tarpeellisuudelle.

5.1 Metallimalmikaivostoiminta Suomessa viime vuosina

Kaivostoiminnan historia Suomessa ulottuu 1500-luvulle ja siitä alkaen Suomessa on toiminut yli 1000 metalli-, teollisuusmineraali- tai karbonaattikivikaivosta. Ensimmäisenä metallimalmikaivoksena pidetään 1530 löytynyttä Ojamon kaivosta, joka sijaitsee Lohjalla. (Puustinen, 2003) Vuosi 2018 oli Suomen kaivosteollisuudelle louhintamäärältään merkittävä, sillä silloin metallimalmien ja sivukiven louhintamäärät nousivat ennätyslukemiin 130,1 miljoonaa tonniin (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2019).

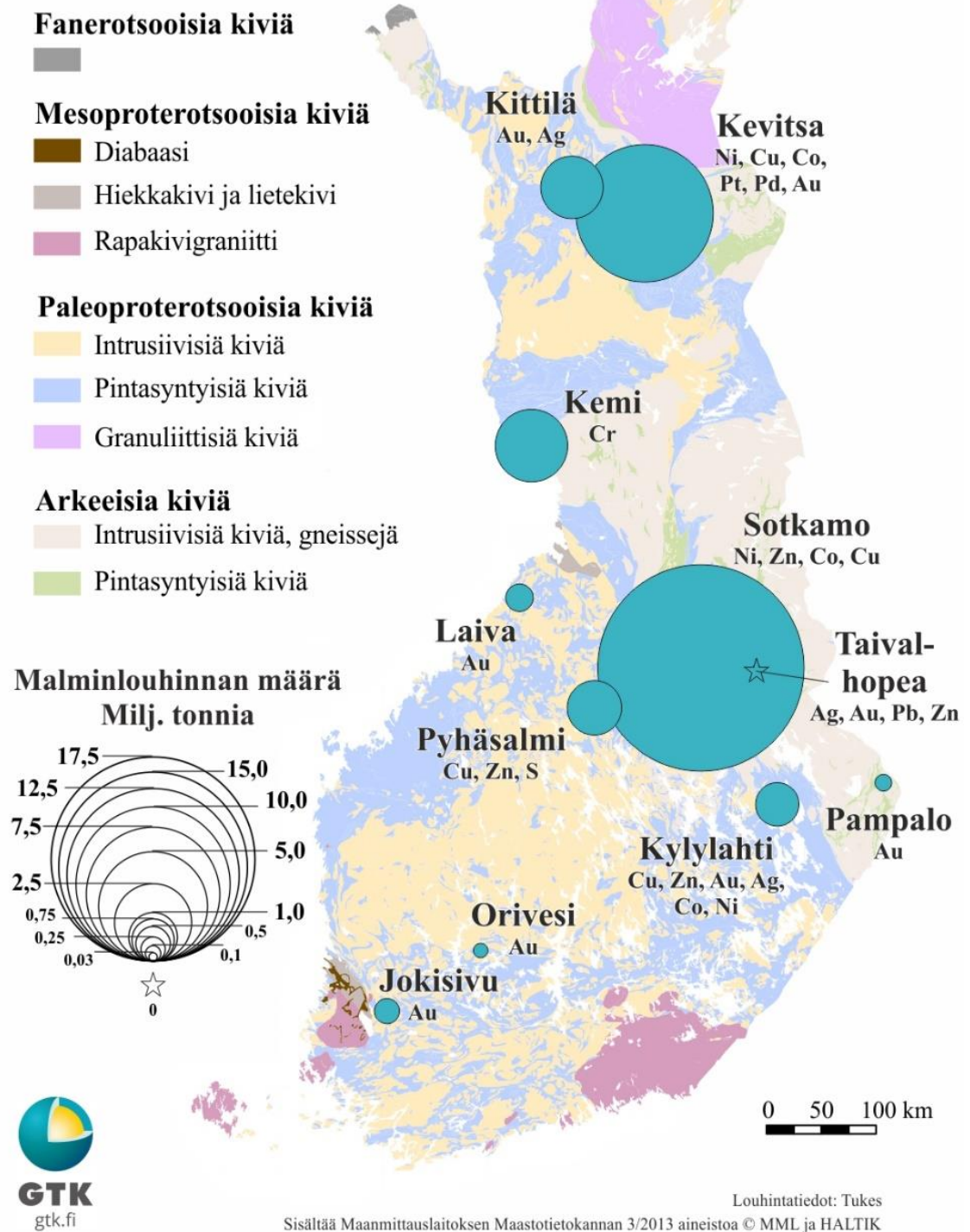
Vuonna 2018 Suomessa oli toiminnassa 11 metallimalmikaivosta, joista kuparia, nikkeliä ja/tai sinkkiä päätuotteenaan kaivoi yhteensä viisi kaivosta. Näistä kahden suurimman, Sodankylässä sijaitsevan Kevitsan kaivoksen ja Sotkamon sekä Kajaanin alueelle sijoittuvan Terrafamen kaivoksen, louhintamäärät kattoivat noin 88 % kaikesta metallimalmikaivoksista nostetusta kiviaineksesta. Kevitsan ja Terrafamen kaivokset tuottivat myös yli 90 % metallimalmikaivosten sivukivestä vuonna 2018, joten niiden osuus kaivosteollisuuden tuottamasta kokonaisjättemäärästä on merkittävä (Tukes, 2019a).

Kaivos- ja louhusteollisuus tuottivat vuonna 2017 Suomessa syntyneestä jätteestä yli 75 %. Tämä niin kutsuttu kaivosjäte koostuu kaivamisen yhteydessä ylijäävistä pintamaista, maasta nostettavasta sivukivestä sekä rikastushiekoista. Valtaosa kaivoksista louhittavasta materiaalista muodostuu jätteeksi. Vuosittain kaivoksista nostetaan jopa 90 miljoonaa tonnia kiviainesta, joka tulkitaan jätelain mukaan jätteeksi. (Tilastokeskus, 2019) Mitä suurempi osa kaivosjätteestä on sulfidipohjaista, sitä enemmän tässä tutkimuksessa käsiteltyjä ongelmia voi ilmetä.

Suomessa merkittäviä sulfidimalmeja ovat esimerkiksi Keski-Lapin vihreäkivivyöhykkeellä sijaitsevat Kevitsan intruusio (Luolavirta et al., 2018) ja Sakatin Cu-Ni-PGE-malmi (Brownscombe et al., 2015) sekä Vihanti-Pyhäsalmi vyöhykkeellä sijaitseva Pyhäsalmen VMS-malmi (Mäki et al., 2015). Myös Terrafamen kaivoksen hyödyntämä Talvivaaran esiintymä on sulfidipitoinen (esimerkiksi Toropainen, 2006). Näistä etenkin Sakatin esiintymä on globaalillakin tasolla merkittävä, sillä vastaavia esiintymiä ei ole viime vuosikymmenenä löydetty maailmalta kuin muutamia (Brownscombe et al., 2015). Tukes:in (2019b) raportista käy ilmi, että Pyhäsalmen VMS-malmion hyödyntämiseksi 1960-luvulla perustettu kaivos lopettanee kaivostoimintansa 2020 vuoden aikana.

Magmaattisissa kivissä nikkeli-kuparimalmien isäntäkivenä toimii yleensä mafiset tai ultramafiset kivet. Tärkeimpänä mineraaliseurueena Ni-Cu-malmeille on megnetiittikiisu-pentlandiitti-kuparikiisu. Sulfidimalmeista tyypillisimmät rikkikiisu, sinkkivälke, lyijyhohde sekä kuparikiisu esiintyvät usein juoni-, juoniverkosto-, breksia- tai pirotemalmeissa, joiden isäntänä toimii happamat–intermediääriset intrusiivit sekä vulkaniitit. (Paakkola et al., 1986) Sivukivinä kaivoksista louhitaan myös sulfidipitoista mustaliusketta, joka toimii tiettyjen malmien isäntäkivenä, tällainen tilanne on esimerkiksi Talvivaarassa (Loukkola-Ruskeeniemi et al., 2011). Suomessa vuonna 2018 toiminnassa olleet metallimalmikaivokset tuotantomäärineen on esitetty kuvassa 3.

METALLIMALMIKAIVOKSET 2018



KUVA 3: Geologian tutkimuskeskuksen tuottama Tukesin (2019a) louhintatietoihin pohjautuva esitys metallimalmikaivoksista louhintamäärineen Suomessa vuonna 2018 (kuva: GTK, 2019)

Vuonna 2017 Suomessa tuotettiin kaivoksista nostetusta malmista yhteensä 66 284 tonnia sinkkiä, 53 144 tonnia kuparia ja 34 641 tonnia nikkeliä. Kaikkien näiden tuotantomäärät ovat vähintään kolminkertaistuneet 2000-luvun alkuun nähden, joskin vuonna 2015 tuotantomäärät hetkellisesti romahtivat. Tasaisinta kasvu on ollut kuparin tuotannossa, epävakainta sinkin kohdalla, jonka tuotanto koki vuoden 2011 jälkeen varsin suuren pudotuksen, käyden alimillaan 25 332 tonnissa vuonna 2015. (Pokki, 2018)

Tarkasteltaessa Suomen asemaa globaalina toimijana kuparin, nikkelin ja sinkin tuotannossa voidaan huomata, että Suomen osuus vaihtelee. Etenkin nikkelin osalta Suomea voidaan pitää Euroopan mittakaavassa merkittävänä toimijana (Vasara, 2018). Michaux (2018) on Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisemassa kaivosteollisuuden toimialaraportissa tutkinut maailmassa tuotettujen metallien määrää pääasiassa Yhdysvaltain geologisen tutkimuskeskuksen USGS:n tuottaman datan pohjalta. Suomi tuotti vuonna 2017 maailmassa tuotetusta 19 700 000 tonnista kuparia 0,27 %. Nikkelin kohdalla Suomen osuus oli 1,7 %, globaalin kokonaistuotannon ollessa 2 093 000 tonnia. Sinkin kokonaistuotanto samaisena vuonna oli 13 256 000 tonnia, josta Suomi tuotti 0,5 %.

Enemmistö Suomessa olevista kaivoksista on ulkomaalaisomistuksessa, joskin usein kaivoksia operoi suomalainen tytäryhtiö. Australialainen Dragon Mining Ltd. omistaa Huittisissa sijaitsevan Jokisivun kaivoksen sekä Oriveden kaivoksen, Kittilässä sijaitsevan Suurkuusikon kultakaivoksen omistaa kanadalainen Agnico-Eagle Mining Ltd, Kevitsan kaivoksen sekä Kylylahden kaivoksen omistaa ruotsalainen Boliden AB, Pampalon kaivoksen emoyhtiönä toimii niin ikään ruotsalainen Endomines AB ja toimintaansa lopettavan Pyhäsalmen omistaa kanadalainen First Quantum Minerals Ltd. Merkittävin syy ulkomaalaisille omistajille on kotimaisen pääoman puute. Lisäksi Suomi on toimintaympäristönä houkutteleva sijoituskohde: maa- ja kallioperä on GTK:n toimesta tutkittu, poliittinen tilanne on vakaa ja koulutettua henkilökuntaa on saatavilla. (Vasara, 2018) Vuosina 2014–2017 Suomi sijoittui kanadalaisen ajatushautomo Fraser Instituten vuosittain laatimalla maailman houkuttelevimpien kaivosmaiden listalla sijoille 1–5, kun kaivosmaita verrattiin sijoitusnäkökulmasta. Vuonna 2018 sijoitus hieman putosi ja Suomi sijoittui listalla sijalle 17, ollen edelleen houkuttelevin eurooppalainen valtio kaivosteollisuuteen sijoittamisen kannalta (Stedman & Green, 2019)

5.2 Kaivostoimintaa ympäristönäkökulmasta ohjaava lainsäädäntö

Kaivosten toimintaa malminetsintävaiheesta alkaen ohjataan monien kansallisten lakien sekä asetusten avulla. Kaivoslakiin pohjautuvan prosessin valvovana viranomaisena toimii Tukes. Merkittävin kaivoksen perustamisprosessia määrittävä tekijä on kaivoslaki, joka on linkittynyt muuhun lainsäädäntöön, muun muassa ympäristönsuojelulakiin, vesilakiin sekä luonnonsuojelulakiin (Kaivoslaki 2011/621 § 3). Kaivoksen monivaiheinen perustamisprojekti alkaa malminetsinnällä. Malminetsintämenetelmistä ja alueesta riippuen malminetsintä voi olla vapaata tai luvanvaraista. Mikäli malminetsintä on laissa määritettyjen seikkojen vuoksi malminetsintäluvan vaativaa tai malmia etsivä toimija haluaa varmistaa etuoikeutensa alueelta löytyvään esiintymään, tekee etsintää suorittava taho varausilmoituksen alueesta. Tilanteessa, jossa malmia löytyy näytteiden ja laskelmien perusteella taloudellisesti kannattava määrä, edetään kaivoslupahakemukseen YVA:n kautta. Kaivoslupaprosessissa otetaan huomioon kaivoslakiin linkittyvät muut lait ja asetukset sekä kuullaan sidosryhmiä. Mikäli kaivoslupa myönnetään, on toimijalla tietty kaivosluvassa määritetty aika osoittaa, että toiminta alueella aiotaan aloittaa. Lisäksi kaivokselle pitää hakea kaivosturvallisuuslupa Tukesilta. (Kaivoslaki 2011/621)

Metallimalmikaivoshankkeet, joissa vuotuinen irrotettavan aineksen määrä on yli 550 000 tonnia tai avolouhos, jonka pinta-ala on yli 25 hehtaaria tai kaivos, jonka tarkoituksena on louhia, rikastaa ja käsitellä uraania täytyy käydä lävitse YVA-menettely, jonka tavoitteena on edistää toiminnasta aiheutuvien ympäristövaikutusten arviointia (YVA-laki 252/2017 liite 1). Ajankohdaltaan tämä sijoittuu kaivoslupaa edeltävään aikaan. Lain 10 §:n 1 momentissa yhteysviranomaiseksi määritetään ely-keskus (YVA-Laki 252/2017). Pelkistettynä YVA-menettelyn tarkoituksena on selkeyttää ja etsiä ne kohdat, joissa toiminta tuottaa ympäristölle haitallista vaikutusta, ja samalla pyrkiä löytämään vaihtoehtoisia ratkaisuja, joilla haittaa voitaisiin minimoida. YVA-menettelyn tarpeellisuus perustuu siihen, että kaikki kaivokset ovat yksilöitä niin geologialtaan kuin muulta ympäristöltään. Vaikka louhittava malmi olisikin samantapainen kuin toisaalla, voi kaivoksen vaikutukset ympäristöön olla täysin erilaiset. YVA-menettelyn avulla malmia löytänyt toimija selvittää ja saa lisää tietoa tulevasta hankkeesta. Näin kaivoslupaa hakiessaan hankkeen alullepanija osaa suunnitella ja ottaa huomioon ympäristön kannalta oleelliset suojele- ja varotoimet. (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2015)

Kaivoksen perustamisprosessi ei kuitenkaan pääty kaivoslupan myöntämiseen. Koska kaivostoiminnalla on aina vaikutusta ympäristöön, tulee kaivostoiminnalle ympäristönsuojelulain (2014/527) nojalla saada ympäristölupa. Ympäristönsuojelulain 1 §:ssä lain tavoitteiksi on määritetty muun muassa päästöjen vähentäminen, jätteistä aiheutuvien haitallisten vaikutusten ehkäiseminen, jätteiden haitallisuuden vähentäminen sekä ympäristöä pilaavan toiminnan vaikutusten arvioinnin tehostaminen. Samaisen lain 21 §:n 2–3 momentissa ohjaaviksi viranomaisiksi on määritetty ELY ja AVI. Kaivostoiminnan ympäristölle aiheuttama vaikutus linkittyy lähes poikkeuksetta vesien pilaantumisen mahdollisuuteen, joten kaivokselle tulee saada myös vesilain (2014/587) mukainen vesilupa. Ympäristönsuojelulain 47 §:ssä määritetään, että vesilupa sekä ympäristölupa haetaan samalla prosessilla, koska nämä kaksi lupaa ovat vahvassa siteessä toisiinsa.

Ympäristönsuojelulaki määrittää lisäksi tarkempia ehtoja kaivannaistoiminnan jätehuoltoon liittyen. Tiivistettynä ympäristönsuojelulain 111–115 §:issä velvoitetaan kaivannaistoimintaa harjoittava toimija tekemään jätehuoltosuunnitelman, jossa huomioidaan jätteen koostumus sekä määrä ja niiden mahdolliset vaikutukset ympäristöön. Lisäksi toiminnanharjoittajan tulee laatia toimintaperiaateasiakirja, otettava käyttöön turvallisuusjohtamisjärjestelmä sekä sisäinen pelastussuunnitelma suuronnettomuuden vaaraa aiheuttavan kaivannaisjätteen jätealueen mahdollisesti kohtaaman onnettomuuden varalta. Tällaisen onnettomuuden voi aiheuttaa esimerkiksi virheellinen toiminta. Jätehuoltoon liittyvät tarkemmat ohjeet on määritetty valtioneuvoston asetuksessa 190/2013 (Valtioneuvoston asetus kaivannaisjätteistä). (Ympäristönsuojelulaki 2014/527)

Tämän tutkimuksen kannalta merkittävä lain pykälä löytyy ympäristönsuojelulain 14. luvusta. Ympäristönsuojelulain 113 §:ssä määritetään, että se toimija, jonka toiminta on aiheuttanut maaperän tai pohjaveden pilaantumista, on velvoitettu puhdistamaan pilaantunut alue sellaiseen tilaan, että se ei voi enää aiheuttaa haittaa tai vaaraa terveydelle eikä ympäristölle (Ympäristönsuojelulaki 2014/527 § 113). Tämä kohta toisin sanoen velvoittaa kaivostoimijan hoitamaan jätevesien huollon niin, että pilaantumista ei aiheudu ja mikäli sitä aiheutuu, joutuu toimija pilaantuneet alueet puhdistamaan. Taloudellisesti on siis kannattavampaa hoitaa vesienhuolto sille tasolle, että riskiä pilaantumisen aiheuttamisesta ei ole.

Vuonna 2012 alkunsa saaneiden Talvivaaran ympäristöongelmien johdosta Suomessa vuonna 2013 operoineille metallimalmikaivoksille suoritettiin niin kutsutut stressitestit,

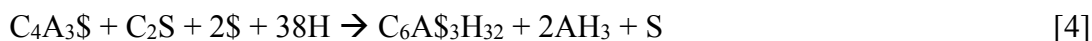
joissa kaivostoimijat pääsivät itse arvioimaan omia toimintavalmiuksiaan yllättävissä tilanteissa. Stressitestit tuotettiin Ympäristöministeriön aloitteesta ja mukana testejä toteuttamassa ja arvioimassa oli useita valtion instituutioita, muun muassa GTK sekä SYKE. Stressitesteissä kaivoksille esitettiin seitsemän erilaista riskiskenaariota, jonka jälkeen kaivostoimijat saivat kertoa oman näkemyksensä siitä, kuinka hyvin heidän toiminnassaan on varauduttu kyseisiin riskitilanteisiin. Kyselyssä selvitettiin varautumista luonnonoloihin liittyvään vesimäärän kasvuun, haitta-aineiden laskennallista suurempaan liukenemiseen, pitkäkestoisiin sähkökatkoihin, viestintään onnettomuustilanteissa, kaivoksen omaan kykyyn kohdata ongelmatilanne sekä ilkivaltaan. Kaivosyhtiöiden välillä tuloksissa oli Välitalon et al. mukaan vaihtelevuutta ja etenkin vanhempien kaivostoimijoiden vastauksissa oli havaittavissa puutteita. Uudemmat ja tiukemman lainsäädännön aikana avatut kaivokset olivat lähtökohtaisesti varautuneet ongelmatilanteisiin paremmin. Joissakin kaivoksissa seurattiin esimerkiksi rikastushiekka-altaiden veden määrää useita kertoja päivissä, kun taas toisissa vastaavaa suoritettiin kerran viikossa. Kaivostoimijoiden antamista vastauksista oli havaittavissa myös puutteita, joskin useissa tilanteissa kaivostoimijat olivat kertoneet aloittaneensa puutteiden korjaamisen. (Välisalo et al., 2014)

Kaivosten stressitestien tuloksista voi kuitenkin hyvin havaita, että kaivostoiminta kohtaa useita erilaisia ulkopuolisia uhkia, joiden vaikutus koko kaivostoiminnalle voi olla merkittävä. Etenkin vesihuollon kannalta on erittäin tärkeää kaivoksen suunnitteluvaiheessa tutustua tarkasti siihen valuma-alueeseen, johon kaivos kuuluu. On myös erittäin tärkeää suhtautua vakavasti ilmaston vaihtelevuuteen; vuodet eivät ole toistensa kopioita, joten vuotuisten sademäärien kohdalla olisi syytä varautua keskiarvoa suurempiin sateisiin. Kaikki kaivosalueella olevat vedet eivät myöskään ole kaivosprosessista peräisin olevaa tai taivaalta satanutta vettä, veden kierron myötä alueen lävitse virrannee myös muita pintavesiä, jotka automaattisesti nostavat alueen kokonaisvesimäärää. Kaivosten vesienhuollon kannalta rankemmat sateet sekä talven jäljiltä sulavat lumet ovat kuitenkin merkittävämmässä osassa: kaivosalueella oleva vesi on lähes poikkeuksetta varastoitu taivasalle, joten kaikki taivaalta satava vesi kertyy alueen rikastushiekka-altaisiin, lisäten näin myös jäteveden kokonaismäärää.

6 MENETELMÄT

Tutkimuksen tarkoituksena on selvittää, voidaanko ye’elimiitti–C₂S-mineraaliseosta hyödyntää kaivosvesien puhdistamisessa. Menetelmä perustuu ye’elimiittimineraalin hydrataatioreaktioon (kaava 1), joskin menetelmässä ei käytetä kipsiä (CaSO₄·2H₂O). Koska ye’elimiitti ei aiempien tutkimusten perusteella riitä yksinään muodostamaan tarvittavaa määrää ettringiittiä (Magrla et al., 2016), on toiseksi käytettäväksi mineraaliksi valikoitunut Si-pitoinen C₂S, joka tuo systeemiin kipsin puutteesta johtuvan kalsiumoksidin (CaO). Systeemiin on haluttu lisätä Si-pitoinen komponentti, sillä mahdollisissa jatkotutkimuksissa käytettävä ye’elimiitti–C₂S-seos voitaisiin valmistaa teollisuuden kuonia sekä esimerkiksi savimineraali kaoliinista kalsinoimalla valmistettua metakaoliinia hyödyntämällä. Etenkin metakaoliini voi sisältää merkittävän määrän piitä, joten piin käyttäytymistä systeemissä on välttämätöntä tutkia.

Ettringiitin muodostuminen vaatii kipsissä olevaa sulfaattia (esimerkiksi Jansen et al., 2017). Kipsin puuttuessa tulee tutkittuun systeemiin saada ulkopuolista sulfaattia korvaamaan kipsistä saatu sulfaatti. Tässä työssä ettringiitti saa sulfaatin työtä varten valmistetuista sulfaattipitoisista nesteistä. Edellä kuvaillusta systeemistä voidaan johtaa kaava 4:



Työn kokeellisessa osiossa suoritetaan kahdenlaisia kokeita: suspensikokeita sekä kolonnikokeita. Työtä varten valmistettiin neljä sulfaatti- ja raskasmetallipitoista liuosta (S1-S4), käyttäen nikkelisulfaattia (NiSO₄), kuparisulfaattia (CuSO₄) ja sinkkisulfaattia (ZnSO₄). Suspensiokokeissa sulfaattirikkaan liuoksen sekaan sekoitetaan ye’elimiitti–C₂S-mineraaliseosta. Kokeissa muodostuu nestemäisiä näytteitä (L1, L1-YeLa1, L1-YeLa2, L2, L3, L4-2h, L4-5h ja L4-10h), joille suoritetaan ICP-OES-analyysi sekä ionikromatografimittaus alkuaineiden ja sulfaatin pitoisuuden määrittämiseksi ja kiinteitä näytteitä (H1, H2, H3, H4-2h, H4-5h ja H4-10h), joille suoritetaan XRD-, ICP-OES-, ionikromatografi- ja SEM-analyysit alkuainepitoisuuden kartoittamiseksi, kiteisten faasien määrittämiseksi ja metallien olinpaikan selvittämiseksi. Kolonnikokeessa S4-liuosta pumpataan hiekalla ja mineraaliseoksella täytetyn kolonnin lävitse ja läpivirranneelle nesteelle (näytteet K4-LV5, K4-LV7,5 ja K4-LV10) suoritetaan ICP-OES- ja ionikromatografianalyysi nesteessä olevan sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuuden määrittämiseksi.

Tässä luvussa esitellään ye'elimiitin sekä C₂S:n valmistusmetodi ja kerrotaan suspensio- ja kolonnikokeiden suorituksesta. Lisäksi luvussa esitetään SEM-analyysia varten valmistettujen hieiden valmistustapa ja hiontametodi. Valmistetut näytteet ja analyysimenetelmät on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4: Näytteet ja niille suoritettut analyysit.

Muoto	Näyte	XRD	PSD*	pH	Sähkönjohtavuus	ICP-OES/ionikromatografi	SEM
	Ye'elimiitti	x	x				
	C ₂ S	x	x				
Nestemäinen	S1			x	x		
	S2			x	x		
	S3			x	x		
	S4			x	x		
	L1			x	x	x	
	L1-YeLa1			x	x	x	
	L1-YeLa2			x	x	x	
	L2			x	x	x	
	L3			x	x	x	
	L4-2h			x	x	x	
	L4-5h			x	x	x	
	L4-10h			x	x	x	
	K4-LV5			x	x	x	
	K4-LV7,5			x	x	x	
	K4-LV10			x	x	x	
Kiinteä	H1	x				X	x
	H2	x				X	x
	H3	x				X	x
	H4-2h	x				X	x
	H4-5h	x				X	x
	H4-10h	x				X	x

*PSD=partikkelikokojakauma

6.1 Materiaalit

Kokeellisen osion ensimmäisessä vaiheessa valmistettiin ye'elimiitti sekä dikalsiumsilikaatti C₂S puhtaita laboratoriokemikaaleja käyttäen. Sekä liuosten että

synteettisten mineraalien valmistukseen käytetyt kemikaalit ovat listattuna taulukossa 5. Materiaalien valmistuksessa käytetyt laitteistot sijaitsivat Oulun yliopiston teknillisen tiedekunnan tiloissa, kuitu- ja partikkelitekniikan osaston sekä prosessimetallurgian osaston laboratorioissa.

Taulukko 5: Tutkimuksessa käytetyt kemikaalit listattuna.

Yhdiste	Tuotenimi	Puhtaus	CAS-numero
Al ₂ O ₃	Aluminum oxide, fused	99.7+ %	1344-28-1
CaSO ₄	Calcium sulfate, anhydrous	99 %	7778-18-9
SiO ₂	Silicon(IV) oxide (metals basis)	99 %	7631-86-9
CaO	Calcium oxide, Reagent Grade	-	1305-78-8
CaH ₂ O ₂	Calcium hydroxide	95 %	1305-62-0
CuSO ₄	Copper sulfate solution 0.1 mol/l	-	7758-98-7
ZnSO ₄	Zinc sulphate 0.1 mol/l in aq. solution	-	7733-02-0
NiO ₄ S	Nickel(II) sulfate, 0.5M aq. soln.	-	10101-97-0

6.1.1 Ye'elimiitti ja C₂S

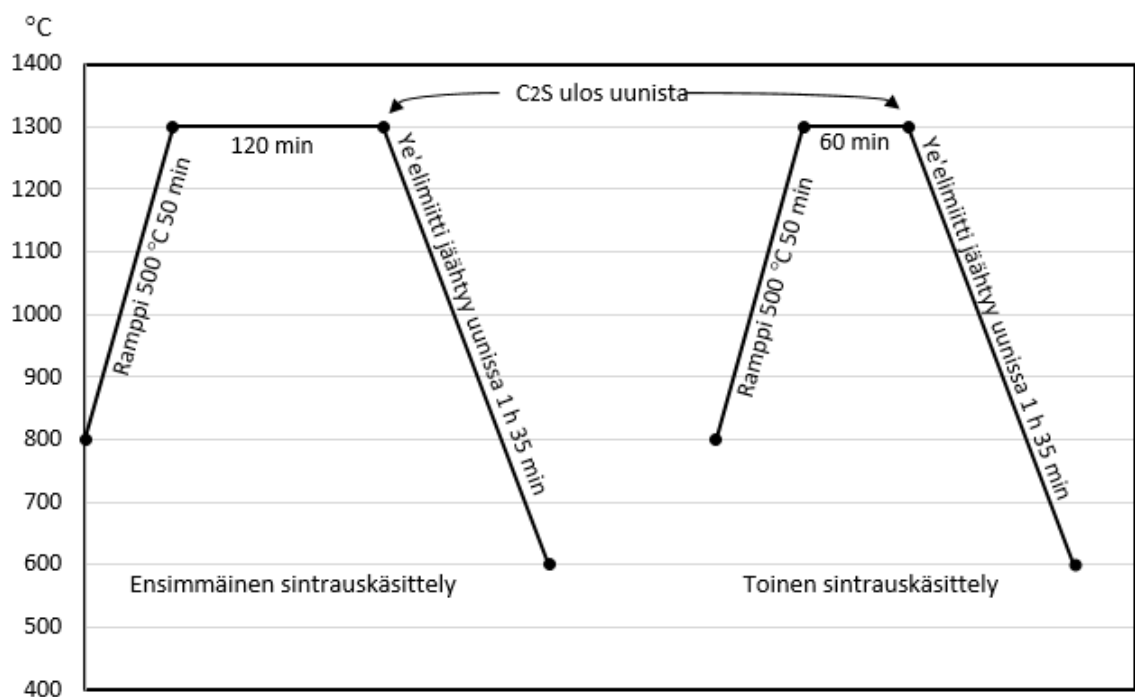
Ye'elimiitin ja C₂S:n valmistuksessa käytetyt, stoikiometrisesti lasketut reseptit löytyvät taulukosta 6. Käytetyt CaO sekä CaSO₄ (anhydriitti) kalsinoitiin 500 °C lämmössä mahdollisen kosteuden poistamiseksi.

Taulukko 6: Materiaalien valmistuksessa käytetyt reseptit (g).

Näyte	Al ₂ O ₃	CaSO ₄	CaO	SiO ₂	Yhteensä
Ye'elimiitti	100.2	44.6	55.1	-	199.9
C ₂ S	-	-	130.2	69.8	200

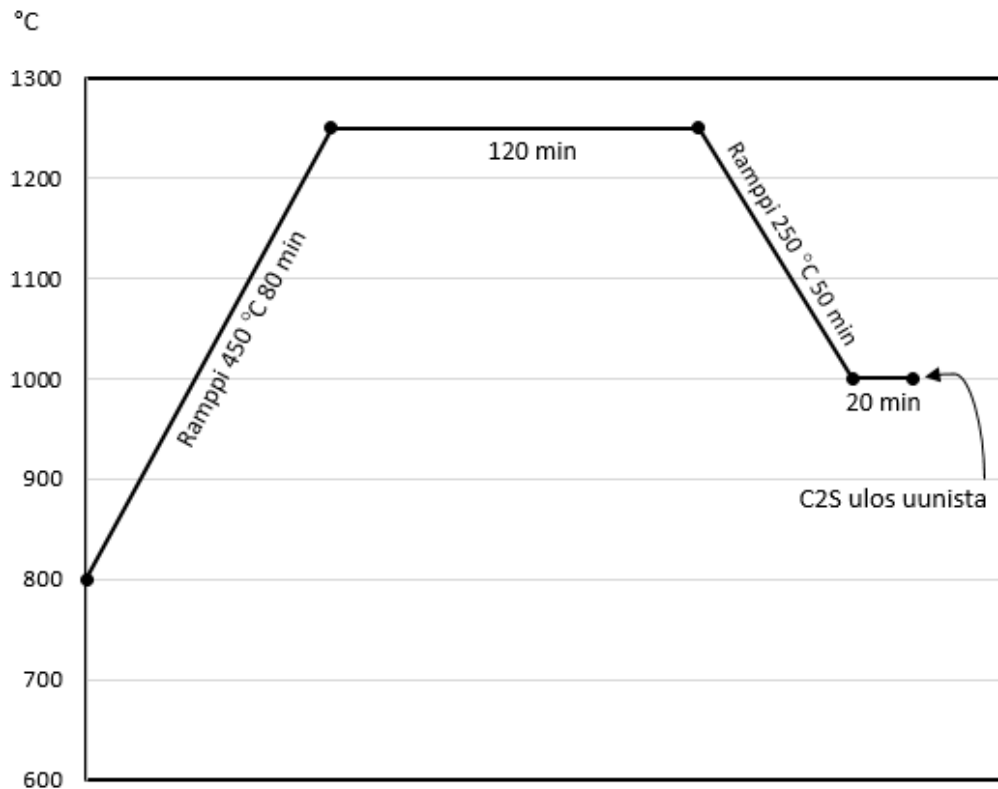
Ye'elimiitin ja C₂S:n valmistus alkoi materiaalien punnituksella. Punnittuja lähtöaineita sekoitettiin keraamisessa huhmaressa viiden minuutin ajan, jonka jälkeen homogenisoitu jauhemainen materiaali tiivistettiin alumiinioksidista valmistettuun upokkaaseen. Tämän jälkeen upokkaaseen tiivistetty näyte asetettiin Naberthermin valmistamaan kammiouuniin, jonka lämpötila sisäänlaittohetkellä oli 800 °C. Seuraavaksi uuniin ohjelmoitu lämmitysohjelma kytkettiin päälle, joka nosti uunin lämpötilan kohti 1300 °C:tta rampilla, jonka nopeus oli 10 °C/min. Lämpötilan kohottua 1300 °C:een, ramppi pysähtyi ja seoksia sintrattiin 1300 °C:n lämmössä kaksi tuntia. Kahden tunnin kuluttua C₂S otettiin pois uunista ja jäädytettiin vesikierrolla varustetulla

kuparipöydällä. Ye'elimiitti jätettiin vielä uuniin, jonka lämpötila alkoi laskea kohti 600 °C:n lämpötilaa. Kun uuni oli jäähtynyt 600 °C:n lämpöön, otettiin ye'elimiitti pois uunista ja jäähdytettiin C₂S:n tavoin kuparipöydällä. Materiaalien jäähdyttyä ne murskattiin, jauhettiin ja sekoitettiin agaattihuhmaressa kymmenen minuutin ajan. Tämän jälkeen materiaalit tiivistettiin uudelleen upokkaaisiin, jotka asetettiin kammiouuniin toista sintrauskäsittelyä varten. Toisella kerralla lämpötilat pysyivät samoina, mutta kahden tunnin sintrausajan sijaan materiaalia pidettiin 1300 °C:n lämmössä yhden tunnin ajan. Vastaavaa 2+1 tunnin sintrausta on aiemmin käyttänyt muun muassa Berardi et al. (1997). Käytetty lämmitysramppi ye'elimiitille ja C₂S:lle on esitettyä kuvassa 4.



Kuva 4: Ye'elimiitin ja C₂S:n kaksi ensimmäistä sintrauskäsittelyä.

Aiempien tutkimusten perusteella oli tiedossa, että C₂S vaatii useampia sintrauskäsittelyitä, joten sille päädyttiin suorittamaan vielä yksi sintraus. Kolmas sintrauskäsittely erosi kahdesta ensimmäisestä niin lämpötilan kuin rampinkin osalta. Kolmannella kerralla materiaali asetettiin 800 °C:seen kammiouuniin, josta lämpötila kohosi 1250 °C:seen rampilla, jonka nopeus oli 5 °C/min. 1250 °C:n lämmössä näytettä sintrattiin kahden tunnin ajan. Ajan kuluttua uunin lämpö alkoi laskea kohti 1000 °C:n lämpöä rampilla 5 °C/min. 1000 °C:ssa C₂S:n annettiin asettua 20 minuutin ajan, jonka jälkeen materiaali poistettiin uunista ja jäähdytettiin nopeasti kylmävesipöydällä. C₂S:n kolmannen sintrauksen kaaviokuva on esitettyä kuvassa 5.



Kuva 5: C₂S:n kolmannen sintrauskäsittelyn ramppikuva

Kun molemmat materiaalit oli saatu valmistettua, toimitettiin niistä jauhemuodossa olevat näytteet Oulun yliopiston mikroskopian ja nanoteknologian keskuksen (MNT-keskus) XRD-mittausta varten. Näytteille suoritettiin XRD-mittaus Rigaku SmartLab 9 kW - röntgendiffraktometrillä. Mittauksessa käytetyt parametrit löytyvät taulukosta 7. Samat parametrit olivat käytössä kaikille tässä työssä suoritetuille XRD-analyysille.

Taulukko 7: XRD-mittauksessa käytetyt parametrit

Parameteri	
Mittaustapa	CoK α
Virta	45 kV
Jännite	200 mA
Mittausala	5 ° to 120 °
Mittausnopeus	4.062778 °/min
Askel	0.02 °

6.1.2 Mineraalien partikkelikoko

Kuten esimerkiksi Wesselsky & Jensen (2009) sekä Hargis et al. (2014) tutkimuksissaan havaitsivat, materiaalin partikkelikoolla on merkitystä niin mineraalien muodostumisen kuin myös ettringiitin kovettumisnopeuden kannalta. Molemmat valmistetut mineraalit siis jauhettiin niin sintrauskertojen välissä kuin myös sintrauksen jälkeen. Kun näytteet oli sintrattu ja jauhettu, seulottiin ne käyttäen Laserjet air sieve –imuseulontalaitteistoa ja 90 µm silmäkoon seula. Seulonnan jälkeen näytteiden partikkelikoko (PSD) analysoitiin Beckman Coulter™ LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer –laitteistolla (LS) sekä laitteen omalla tietokoneohjelmistolla. Partikkelikokoa mitatessa nesteinä käytettiin isopropanolia veden sijasta hydratoitumisen estämiseksi.

6.2 Sulfaatti- ja raskasmetallipitoisten liuosten valmistus

Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää ye’elimiitti–C₂S-seoksen kykyä puhdistaa jätevetä sekä immobilisoida siitä kuparia, nikkeliä ja/tai sinkkiä. Puhdistettavien liuosten metallikonsentraatiot haluttiin nostaa varsin korkeiksi, jotta ettringiittisaostuksen potentiaali saataisiin selville. Tavoitteena oli selvittää, kuinka ye’elimiitti–C₂S-seos toimii kunkin metallin kanssa, ja tästä syystä jokainen metalli päädyttiin tutkimaan sekä yksitellen että yhdessä. Kokeita varten valmistettiin neljä liuosta, joiden koostumukset löytyvät taulukosta 8. Liuoksia S1, S2 ja S3 valmistettiin yksi litra kutakin, S4-liuosta valmistettiin yhteensä kaksi litraa. Liuokset valmistettiin sekoittamalla standardiliuosta sekä deionisoitua vettä. Nesteiden mittauksissa käytettiin 20 ml, 10 ml, 5 ml, 2 ml ja 1 ml lasipipettejä sekä 1000 ml mittapulloa. Käytetyt reseptit löytyvät taulukosta 8.

Taulukko 8: Puhdistettavien liuosten valmistusohje (ml).

Näyte	CuSO ₄	NiSO ₄	ZnSO ₄	DI-vesi	Yhteensä
S1	250	-	-	750	1000
S2	-	5	-	995	1000
S3	-	-	250	750	1000
S4	80	2	80	838	1000

Liuokset S1 ja S3 valmistettiin sekoittamalla standardiliuosta (taulukko 5) de-ionisoituun veteen sellaisessa suhteessa, että sulfaatin määrä saatiin tasolle ~2400 mg/l, metallipitoisuuden ollen tällöin ~1600 mg/l. Kirjallisuuden perusteella kaivosvesien

nikkelipitoisuus on huomattavasti alhaisempi kuin vastaavien vesien kupari- tai sinkkipitoisuus, ja koska nikkeli on esimerkiksi vesieläimille huomattavasti muita tutkittuja metalleja vaarallisempaa, päädyttiin nikkelipitoisesta S2-liuoksesta tehdä Ni-pitoisuudeltaan heikompaa. Nikkelipitoisen S2-liuoksen kohdalla tavoitteena oli saada nikkelipitoisuudeksi ~150 mg/l, tällöin sulfaattipitoisuus jäi kuitenkin varsin alhaiseksi ~240 mg/l. S4:n kohdalla sekoitettiin kaikkia kolmea standardiliuosta keskenään niin, että sulfaattipitoisuus saatiin ~1600 mg/l, Cu- ja Zn-pitoisuus ~500 mg/l ja Ni-pitoisuus 59 mg/l. Valmistettujen liuosten laskennalliset pitoisuudet löytyvät taulukosta 9.

Taulukko 9: Stabiloitavien liuosten laskennalliset sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuudet (mg/l).

Liuos	Näytetunnus	Sulfaattipitoisuus (SO ₄)	Metallipitoisuus
Kuparisulfaatti	S1	2401	1589
Nikkelisulfaatti	S2	240	146
Sinkkisulfaatti	S3	2401	1635
Cu-Ni-Zn-sulfaatti	S4	1632	508/59/523

6.3 Suspensiokokeet

Neljälle liuokselle suoritettiin yhteensä kahdeksan suspensiokoetta. Näytteille L1, L2 ja L3 tehdyissä kokeissa sekoitusajaksi valittiin viisi tuntia. Vastaavaa sekoitusaikaa ettringiittisaostuksen yhteydessä on käyttänyt Tolonen et al. (2016). Jotta sekoitusajan mahdollinen vaikutus ettringiitin muodostumiseen sekä haitta-aineiden poistumiseen vedestä saatiin selvitettyä, tehtiin näytteelle L4 sekoitus kolmella eri sekoitusajalla, jotka olivat 2, 5 ja 10 tuntia. Suspensiokokeita varten ye'elimiittiä ja C₂S:a sekoitettiin keskenään keraamisessa huhmaressa kahden minuutin ajan ja tämän jälkeen seos homogenisoitiin automaattiagaattihuhmaressa 12 minuutin ajan. Sekoitussuhde määritettiin stoikiometrian kautta sillä oletuksella, että liuoksessa olevan sulfaatin määrä olisi 2000 mg/l, ja tämän perusteella sekoitettiin 77,99 grammaa ye'elimiittiä ja 22,01 grammaa C₂S:ia.

Ensimmäisessä suspensiokoesarjassa mineraaliseosta sekoitettiin nesteeseen nelinkertainen määrä stoikiometriaan nähden, jotta puhdistusteho saatiin maksimoitua ja jotta muodostuvan presipitaatin (saostuman) volyymi oli tarpeeksi suuri analyysija

varten. Laskennallinen stoikiometria perustui siihen ajatukseen, että liuoksen sulfaattipitoisuus olisi 2000 mg/l. Kyseinen sulfaattipitoisuus valittiin aiempien tutkimusten perusteella, joissa mainittiin ettringiitin kykenevän sitomaan sulfaattia taloudellisesti noin 2000 mg/l. Koska liuosten sulfaattipitoisuus ei kuitenkaan ollut tasan 2000 mg/l, ja S2-liuoksen osalta pitoisuus oli vain murto-osa tästä, on nelinkertainen määrä vain arvio todellisuudesta. Ye’elimiitti-C₂S-seosta sekoitettiin nesteeseen siis 9,77 grammaa. Näytetunnukset nelinkertaisille näytteille ovat L1, L2, L3, L4-2h, L4-5h sekä L4-10h. Toisessa suspensiokoesarjassa kuparipitoisen S1 liuoksen joukkoon sekoitettiin aiemmin avatun stoikiometrian mukaisesti yksinkertainen annos (2,44 g) sekä kaksinkertainen annos (4,88 g) mineraaliseosta. Näytteiden tunnukset ovat L1-YeLa1 ja L1-YeLa2. Koska ettringiitin muodostuminen vaatii tietyn pH:n, suoritettiin pH:n nosto kalsiumhydroksidilla, jota sekoitettiin liuokseen laskennallisesti sen verran, mitä sitä liukenee 250 ml:an 20 °C:ista vettä.

Suspensiokokeet suoritettiin seuraavalla tavalla:

- 1) Mitattiin 250 ml synteettistä liuosta (S1–S4) mittalasiin, jonka pohjalla oli magneettisauva ja asetettiin mittalasi magneettisekoittajan sekoitusaluealle
- 2) Lisättiin joukkoon 0,43 g kalsiumhydroksidia ja kytkettiin magneettisekoittaja päälle (nopeus 100–250 rpm)
- 3) 15 minuutin kuluttua ja kalsiumhydroksidin liuettua nesteeseen, joukkoon sekoitettiin kokeesta riippuen 2,44 g, 4,89 g tai 9,77 g ye’elimiitti-C₂S-seosta
- 4) Näyte jätettiin sekoittumaan näytteestä riippuen 2, 5 tai 10 tunniksi
- 5) Valitun ajan kuluttua sekoittaja sammutettiin, näytteet peitettiin muovikalvolla ja jätettiin asettumaan
- 6) Seuraavana aamuna, noin 16 tunnin asettumisen jälkeen, mittalasin pinnalta olevasta nesteestä (Kuva 11) pipetöitiin vesinäyte (30–50 ml)
- 7) Nestemäiselle näytteelle (L1–L4) suoritettiin pH:n sekä sähkönjohtavuuden mittaukset, jonka jälkeen nestemäinen näyte toimitettiin yliopiston ulkopuoliselle laboratoriolle ICP-OES- ja ionikromatografianalyysiin
- 8) Loppu näyte suodatettiin suodatusvälineistöä apuna käyttäen presipitaatin erottamiseksi
- 9) Suodatuksen jälkeen jäljelle jäänyt presipitaatti (näytteet H1–H4) kuivatettiin 60 °C:ssa uunissa, jonka jälkeen 5 grammaa näytettä toimitettiin ICP-OES-analyysiin yliopiston ulkopuoliselle laboratoriolle ja lopulle näytteelle suoritettiin XRD-analyysi sekä valmistettiin hienäyte SEM-analyysia varten.

Suspensiokokeessa muodostuneet näytteet L1–L4 ja H1–H4 toimitettiin Eurofins Ahma Oy:lle Oulun laboratorioon, joka suoritti näytteille alkuaineanalyysin sekä sulfaatin määrityksen tilaustyönä. Kiinteät H-alkuiset näytteet otettiin vain ensimmäisen suspensiokoesarjan näytteistä, joissa oli nelinkertainen määrä mineraaliseosta ettringiitin muodostumiseen vaadittavaan määrään nähden. Alkuaineanalyysit tehtiin ICP-OES-menetelmällä SFS-EN ISO 11885:2009 -standardin mukaisesti. Sulfaatin määrä määritettiin ionikromatografimenetelmällä SFS-EN ISO 10304-1:2009 -standardia noudattaen. Analyysien tulokset esitetään tulokset osiossa.

6.4 Läpivirtauskolonnikoe

Tutkimuksessa haluttiin selvittää, kuinka ye’elimiitti–C₂S-mineraaliseos käyttäytyy läpivirtauspatjana. Koe suoritettiin kolonnilla, jonka halkaisija oli noin 34 mm ja korkeus noin 70 mm. Kolonniin syötetyn veden virtausnopeutta säädettiin Watson Marlow 120s -pumpulla (kuva 6). Kolonnissa veden virtaussuunta oli alhaalta ylöspäin, jolloin nouseva vesimassa kulkee tasaisena läpi kolonnin. Kokeita suoritettiin yhteensä kolme kappaletta S4-liuokselle virtausnopeuksilla 5 ml/min, 7,5 ml/min ja 10 ml/min. Virtausnopeudet valittiin Ali & Gupta (2007) artikkelin perusteella, jossa sopivaksi ajaksi vastaavalle kokeelle arvioitiin 15–120 minuuttia. Jokaisessa kokeessa kolonnin lävitse juoksutettiin 125 ml S4 liuosta (taulukko 4).



Kuva 6: Kolonnikokeessa käytetty laitteisto. Kuvassa olevat nuolet kuvaavat nesteen liikesuuntaa.

Läpivirtauskolonnikokeen suoritus oli seuraavanlainen:

- 1) Täytettiin kolonni Oulun yliopiston Kestävän kemian tutkimusyksikön ohjeiden mukaisesti (kuva 7)
- 2) Mitattiin 125 ml S4-liuosta mitta-astiaan, kytkettiin ajastin päälle ja alettiin pumpata liuosta kolonnin lävitse ennalta määritetyllä virtausnopeudella
- 3) Liuoksen virrattua kolonnin lävitse toiseen mitta-astiaan pysäytettiin ajastin, punnittiin läpivirranneen nesteen määrä, sekoitettiin neste ja otettiin liuosnäyte (30–60 ml) toimitettavaksi ulkopuoliseen laboratorioon ICP-OES- sekä ionikromatografianalyysiin
- 4) Mitattiin läpivirranneesta nesteestä pH sekä sähkönjohtavuus.



Kuva 7: Kolonnin täyttö läpivirtauskokeessa

Kolonnikokeessa käytettiin hienoa SiO_2 -laboratoriohiekkaa sekä karkeamman raekoon (1–2 mm) hiekkaa. Karkeampi hiekka happopestiin 1 % HCl-hapossa, jotta epäpuhtaudet

saatiin poistettua. Happopesun jälkeen hiekka kuivattiin 110 °C lämpötilassa. Hiekkojen tarkoituksena oli jäljitellä kenttämaista rakennetta sekä estää ye'elimiitti–C₂S-seoksen kulku ulos systeemistä. Lasivillaa käytettiin, jotta partikkelit eivät pääsisi virtaamaan ulos kolonnista. Käytetyn mineraaliseoksen massa määritettiin suspensiokokeen mukaisesti noin nelinkertaiseksi suhteessa läpi virranneen liuoksen sulfaattipitoisuuteen. Oletuksena oli, että läpivirtauskokeessa mineraalipatjan paksuuden tulee olla kohtuullisen suuri, jotta reaktiot ehtivät tapahtua. Erona suspensiokokeisiin oli lisäksi se, että kolonnikokeessa liuoksen sekaan ei sekoitettu kalsiumhydroksidia, vaan ajatuksena oli saada näytteen pH nousemaan tarvittavan korkealle ye'elimiitti–C₂S-patjassa olevan C₂S-faasin avulla. Kolonnikokeiden näytteet on esitetty K-alkuisilla tunnuksilla.

6.5 Sähkönjohtavuus sekä pH

Nestemäisessä muodossa oleville näytteille (S1–S4 sekä L1–L4) suoritettiin sähkönjohtavuuden määrittäminen sekä pH-mittaus ennen suspensiokoetta sekä suspensiokokeen jälkeen. Sähkönjohtavuusmittaukset suoritettiin Denver Instrument model 50 pH/ion/conductivity -mittarilla ja pH:n määrittäminen Accumet® model 20 pH/conductivity -mittarilla. Sähkönjohtavuuden mittauksessa elektrodina toimi Denver Instrumentin oma anturi ja pH:n määrittäminen toteutettiin SI Analytics® BlueLine 17 pH -elektrodilla. PH-mittausta varten laite kalibroitiin 4.00, 7.00, 10.00 ja 12.00 liuoksilla.

6.6 Hieiden valmistus

Suspensiokokeessa muodostuneesta presipitaatista (H1–H4) valmistettiin hienäyte SEM-analyysia varten. Näytteen valmistus alkoi edustavan presipitaatinäytteen valinnalla. Kuivattujen presipitaattien reaktio pysäytettiin pitämällä näytteitä yli 12 tuntia asetoniin upotettuina, jonka jälkeen näytteet sijoitettiin eksikaattoriin. Jokaisesta presipitaatista valittiin mahdollisimman edustava 1–1,5 cm pitkä näyte, joka esimuovitettiin Struers CitoVac -laitteella kaksikomponenttiepoksiin. Esimuovitetun näytteen kovetuttua yön ylitse 40 °C:ssa uunissa, näytteestä sahattiin noin 3 mm paksuinen poikkileikkaus Struers Secotom-10 -sahalla. Sahausta suoritettiin kuivasahauksena, jotta näytteessä ei tapahtuisi epätoivottuja reaktioita. Sahattu näyte muovitettiin uudelleen ja jätettiin kovettumaan 40 °C:seen uuniin pariksi päiväksi. Tämän jälkeen näyte hiottiin Struers LaboPol-6 -hiontalaitteella etanolia hiontanesteenä käyttäen. Hionta koostui useista vaiheista ja

osittain pehmeähköstä näyttemateriaalista johtuen hieen valmistaminen oli haastavaa. Hionnassa käytetty laitteiston valmistajan tietoihin perustuva hiontametodi on nähtävissä taulukossa 10. Tasohiontavaiheessa näytettä hiottiin niin kauan, että näytepinta saatiin esiin ja työnjälkeä tarkasteltiin hionnan yhteydessä optisella mikroskoopilla. Hionnan jälkeen muovitettu näyte toimitettiin MNT-keskukseen SEM-laitteiston vaatimaa hiilikäsittelyä varten.

Taulukko 10: Hieen hiontametodi Struers LaboPol-6 -hiontalaitteella.

Vaihe	Laikka / Pasta	Voima	Kierrosnopeus	Aika
Tasohionta	MD Piano #600	10 N	150 rpm/min	-
1. hiontavaihe	MD Piano #1200	10 N	300 rpm/min	3 min
2. hiontavaihe	MD Dac / DP-P 3 µm	10 N	150 rpm/min	6 min
Kiillotus	MD Nap / DP-P 1 µm	7,5 N	150 rpm/min	1½ min

6.7 SEM-analyysi

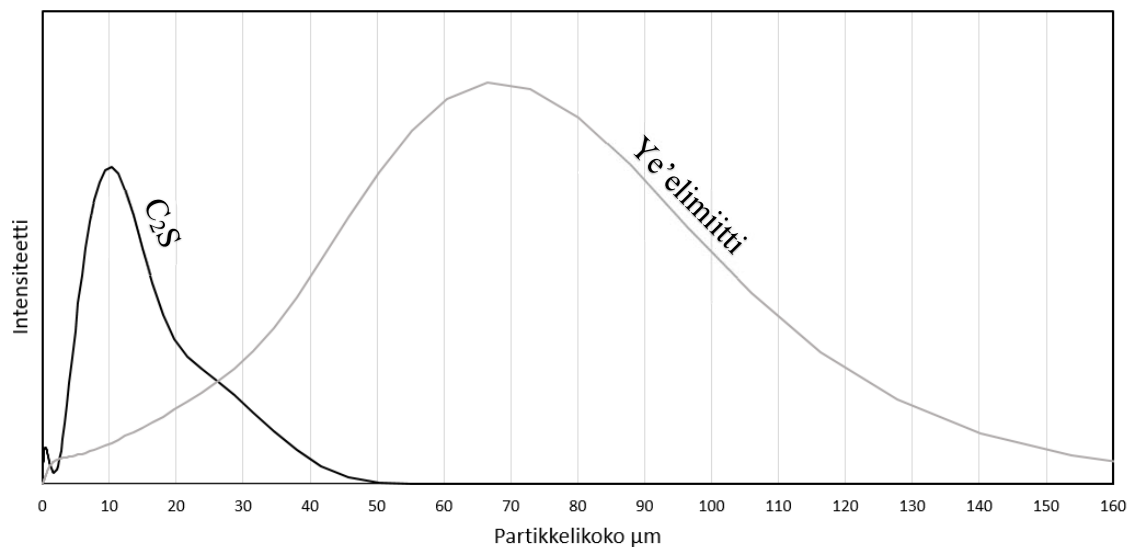
Ensimmäisessä suspensiokoesarjassa muodostuneille kuudelle näytteelle (H1–H4-10h) suoritettiin SEM-analysointi Oulun yliopiston MNT-keskuksen tiloissa sijaitsevalla Zeiss ULTRA plus -laitteistolla. SEM-analyysissa tarkoituksena oli selvittää kaksi asiaa: kuinka paljon näytteisiin on muodostunut kiteytyneitä faaseja ja minne mahdollisesti nesteestä lähteneet metallit ovat näytteessä menneet. Näytteistä pyrittiin saamaan mahdollisimman selkeitä BSE-kuvia (Back Scattered Electrons) sekä analyysipisteitä käyttäen EDS-detektoria (Electron Dispersive Spectroscopy). Näytteistä otettiin sekä pisteanalyysseja että alkuainekarttoja.

7 TULOKSET

Tässä luvussa käsitellään taulukossa 4 esitettyjen kokeiden tulokset ja tulosten pohjalta tehdyt johtopäätökset. Käsiteltävät näytteet kulkevat näytetunnuksilla L1–L4-10h (nelinkertainen mineraaliannostus), L1-YeLA1 (yksinkertainen mineraalisaostus kuparisulfaattiliuokselle), L2-YeLa2 (kaksinkertainen mineraalisaostus kuparisulfaattiliuokselle), K4-LV5, K4-LV7,5 ja K4-LV10 (läpivirtauskolonnikoe) sekä kiinteät näytteet H1–H4-10h (nelinkertaisella mineraalisaostuksella syntynyt presipitaatti).

7.1 Ye’eliimitin ja C₂S:n koostumus

Partikkelikokoanalyysissä mittausvälinä toimi 0,04–2000 µm. Molempien valmistettujen materiaalien partikkelikokojakauma on nähtävillä kuvassa 8. Analyysin perusteella ye’eliimitin keskiarvollinen raekoko oli 53,38 µm, mediaanin ollessa lähes sama 53,07 µm. Ye’eliimitin d₁₀-arvo oli 5,36 µm ja d₉₀-arvo 98,16 µm. C₂S:n kohdalla raekoon keskiarvo oli 10,22 µm ja mediaani 8,73. D₁₀-arvo oli 0,54 µm ja d₉₀-arvo 21,14 µm. Ye’eliimitin keskihajonta oli 34,52 µm, kun vastaava arvo C₂S:n kohdalla oli 8,05 µm.



Kuva 8: Partikkelikokojakauma (PSD) valmistetuille mineraaleille.

Partikkelikoolla on merkitystä hydrataatioreaktion nopeuteen, sillä mitä pienempi partikkelikoko on, sitä enemmän systeemissä on reagoivaa pinta-alaa. Kuvassa 8

nähtävillä olevaa partikkelikokojakaumaa pidettiin näiden kokeiden kannalta sopivana. Ye’elimiitin partikkelikoko olisi voinut olla vielä hiukan pienempi, mutta koska samaa materiaalia haluttiin käyttää myös kolonnikokeissa, nähtiin noin 53 mikrometrin keskiarvo riittävän hienoksi.

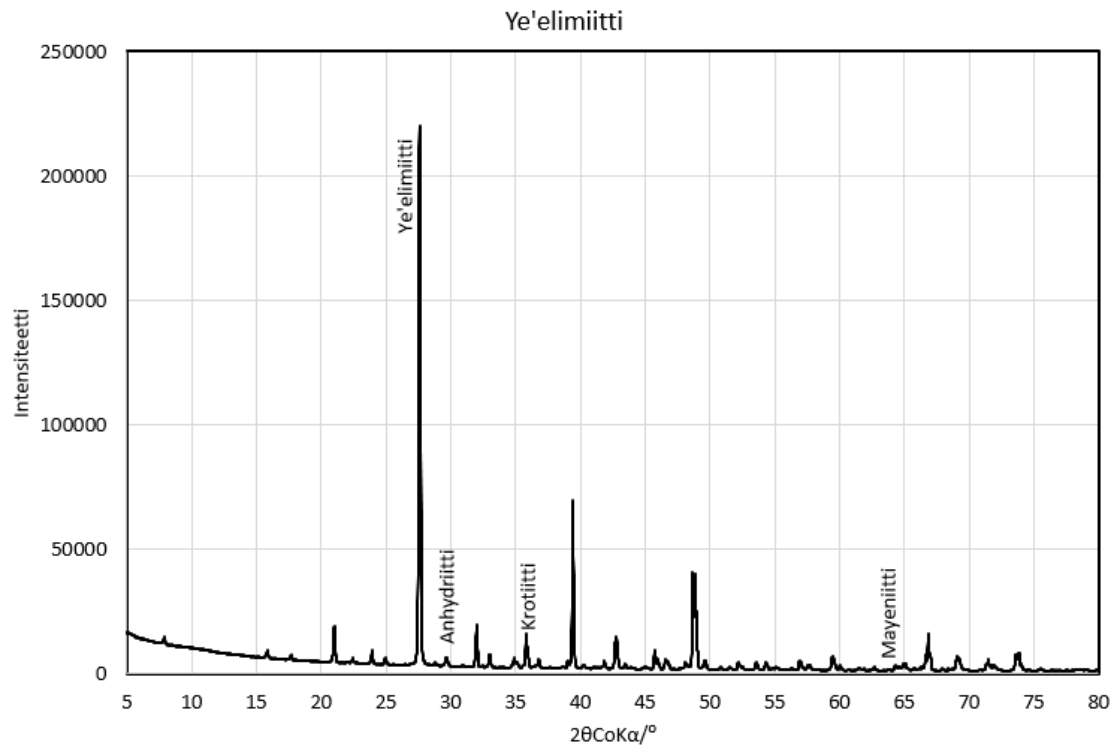
XRD-mittauksessa saatuja tuloksia käsiteltiin Rigaku SmartLab PDXL2 -ohjelmassa. Rigaku SmartLab 9kW –laitteiston tuottamaa diffraktiokuvioita verrattiin ICDD (PDF-4+ 2019 RDB) tietokannassa oleviin aikaisempien tutkimusten mittaustuloksiin eli referenssikuvioihin, minkä perusteella tietyssä 2 θ CoK α -kulmassa olevat intesiteettihiipit pystyttiin tunnistamaan ja nimeämään tietyiksi mineraaleiksi. Ohjelman automaattista hakutoimintoa rajoitettiin alkuaineiden valinnalla, jossa valittiin ainoastaan ne alkuaineet haettavien joukkoon, joita systeemiin oli lisätty. Tämän jälkeen datalle suoritettiin Rietveld-analyysi, jossa laitteisto mittaa ja laskee pääfaasien prosentuaaliset suhteet XRD-piikkien pinta-alaan perustuen. DB-korttinumerot perustuvat PDXL2-ohjelman tietokantaan. Ye’elimiitille suoritettun XRD-analyysin perusteella valmistetusta materiaalista 93,8 % oli ye’elimiittiä, toiseksi merkittävimmän faasin ollessa krotiitti (CaAl₂O₄). Ye’elimiitin tarkemmat XRD-tulokset lähteineen löytyvät taulukosta 11.

Taulukko 11: Ye’elimiitin XRD Rietveld -analyysin tulokset ja CSD-tunnus (Crystal structure database) lähteineen.

Faasi	%-osuus	DB-korttinumero	CSD-tunnus	Lähde
Ye’elimiitti	93,8	01-089-9042	237892	Cuesta et al., 2013
Krotiitti	2,4	04-013-0779	1122808	Saines et al., 2006
Anhydriitti	2,1	04-008-2186	1701021	Hohne, 1963
Mayeniitti	1,7	04-015-0819	1923317	Palacios et al., 2007

Tavoitteena oli valmistaa mahdollisimman puhdasta ye’elimiittiä vedenpuhdistustarkoitukseen. Kappaleessa 6.1.1 esitetyllä sintrausmenetelmällä onnistuttiin saavuttamaan lähes 94 % ye’elimiittipitoisuus, joten käytettyä menetelmää voidaan pitää toimivana. Mukana olleet anhydriitti (CaSO₄) sekä alumiinipitoiset faasit krotiitti ja mayeniitti (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) ovat kaikki tyypillisiä CSA-sementin klinkkeröintivaiheessa syntyviä faaseja (Ben Haha et al., 2019). XRD-analyysin intensiteettihiikkien pinta-ala edustaa kulloisenkin faasin prosentuaalista pitoisuutta näytteessä. XRD-analyysissa muodostuneen kuvaajan (kuva 9) pohjalta on selkeästi

havaittavissa, että ye'elimiitin intensiteetti on selkeästi voimakkain ja muiden faasien intensiteetit jäävät vain murto-osaan ye'elimiitistä.



Kuva 9: Valmistetun ye'elimiitin pääfaasit XRD-analyysissa.

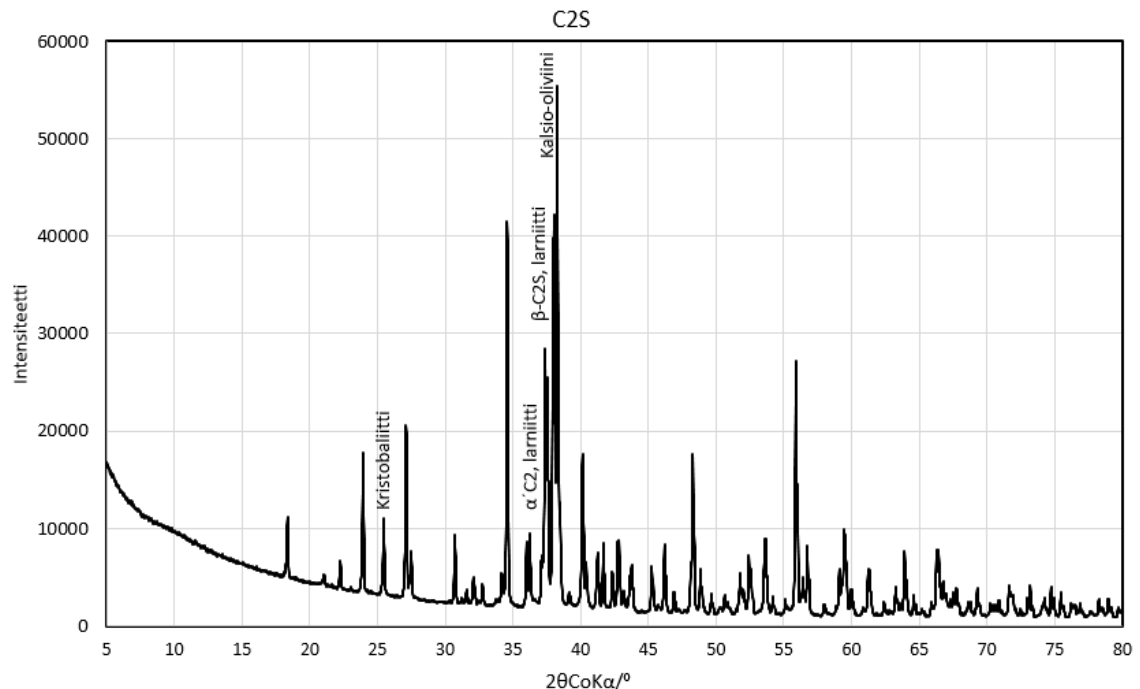
C₂S:lle suoritettujen mittausten perusteella näytteestä löytyi neljää eri faasia: γ-C₂S-kidemuodossa olevaa kalsio-oliviiniä, β-C₂S-kidemuodossa olevaa larniittia, kristobaliittia (SiO₂(IV)) sekä pieni määrä α'-C₂S. C₂S:n XRD-analyysin tulokset lähteineen löytyvät taulukosta 12.

Taulukko 12: C₂S:n XRD Rietveld -analyysin tulokset ja CSD-tunnus lähteineen.

Faasi	%-osuus	DB-korttinumero	CSD-tunnus	Lähde
β-C ₂ S, Larniitti	48,4	04-013-6289	1620364	Mori et al., 2006
Kalsio-oliviini	46,8	04-010-9508	1904417	Mumme et al., 1995
Kristobaliitti	4,2	04-008-8249	2050225	Ohsumi et al., 1982
α'-C ₂ S	0,6	04-017-1330	1614740	Mumme et al., 1996

Tuloksista voidaan havaita, että hydrataatio käyttäytymiseltään reaktiivisemmaksi tunnetun β-C₂S (Wesselsky & Jensen, 2009) osuus koko näytteestä oli noin puolet. Lähes saman verran oli etukäteen heikosti reagoivaksi tiedettyä kalsio-oliviiniä (Wesselsky &

Jensen, 2009). Tavoitteeseen, eli mahdollisimman reaktiiviseen C_2S -koostumukseen ei siis päästy. Koska aiempien tutkimusten (esimerkiksi Kasselouri et al., 1995) valossa oli kuitenkin tiedossa, että C_2S joko reagoi vain vähän tai ei lainkaan näin lyhyen kokeen aikana, nähtiin faasikoostumus riittäväksi. C_2S -faasin suurin merkitys kokeen kannalta oli toimia piipitoisena materiaalina. Pii koettiin systeemissä välttämättömäksi, jotta jatkotutkimuksissa ye’elimiitti- C_2S -mineraaliseos voitaisiin valmistaa piipitoisua teollisuuden jättemateriaaleja tai sivuvirtoja esimerkiksi lentotuhkia tai kuonia hyödyntäen. Aiempien tutkimusten perusteella oli tiedossa, että reaktiivisten C_2S -faasien valmistus vaatisi jonkin stabiloijan, esimerkiksi boorin käyttöä, mitä tässä kokeessa ei ympäristösyistä haluttu käyttää. XRD-analyysin perusteella muodostettu diffraktiokuvio C_2S :sta on nähtävissä kuvassa 10.

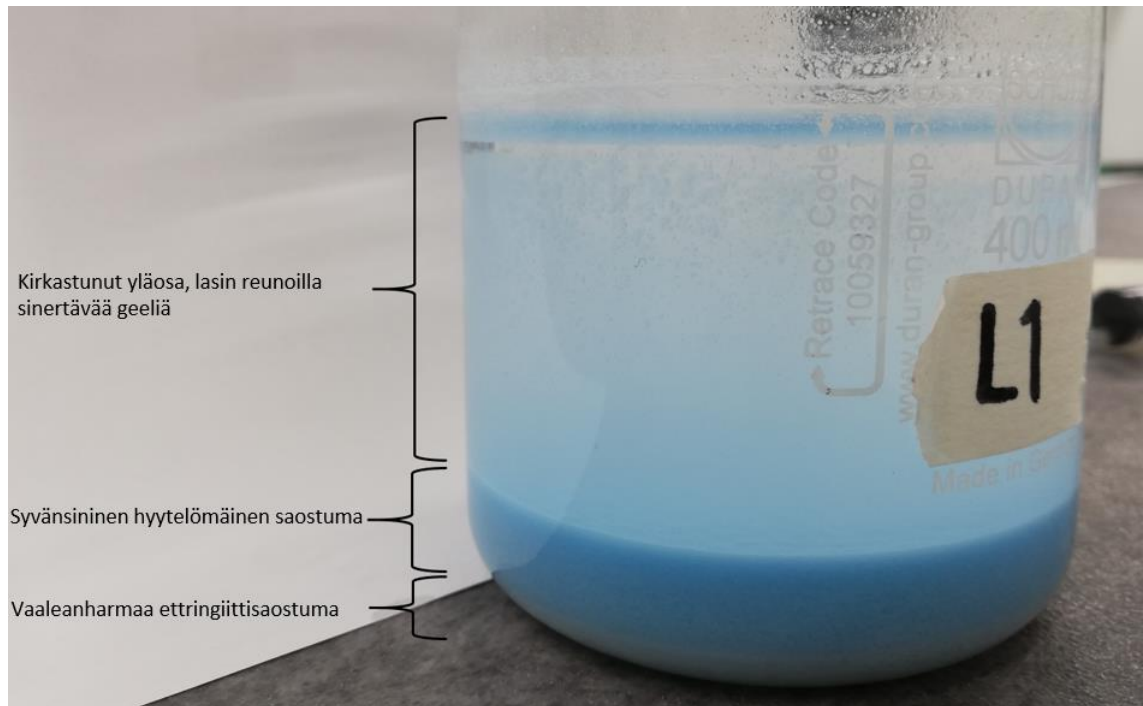


Kuva 10: Valmistetun C_2S :n pääfaasit XRD-analyysissa

7.2 Liuostulokset

Suspensiokokeen jälkeen 16 tuntia asettuneista näytteistä oli helppo havaita kerrostuneisuutta. Kuvassa 11 olevasta L1-näytteestä voidaan havaita selkeä kirkastunut yläosa, syvän sininen alasosa ja valkoharmaa pohjaosa (ettringiittisaos). Vastaava kerroksellinen rakenne oli havaittavissa kaikissa näyteissä, joskin näyteissä L2 ja L3 hyytelömäinen kerros oli sinisen sijasta valkoinen, johtuen käytetystä liuoksesta. Kuvassa värivärähtymää aiheuttaa lasin reunoille kertynyt geelimäinen kerros, joka myös luo

illuusion siitä, että pinnalla oleva neste ei olisi kunnolla kirkastunut. Vastaavat kerrokset on helppo havaita pienemmillä ye’elimiitti-C₂S-seoksella kyllästetyissä näytteissä (kuva 12), joissa geelimäistä materiaalia ei ole päässyt vastaavalla tavalla syntymään.

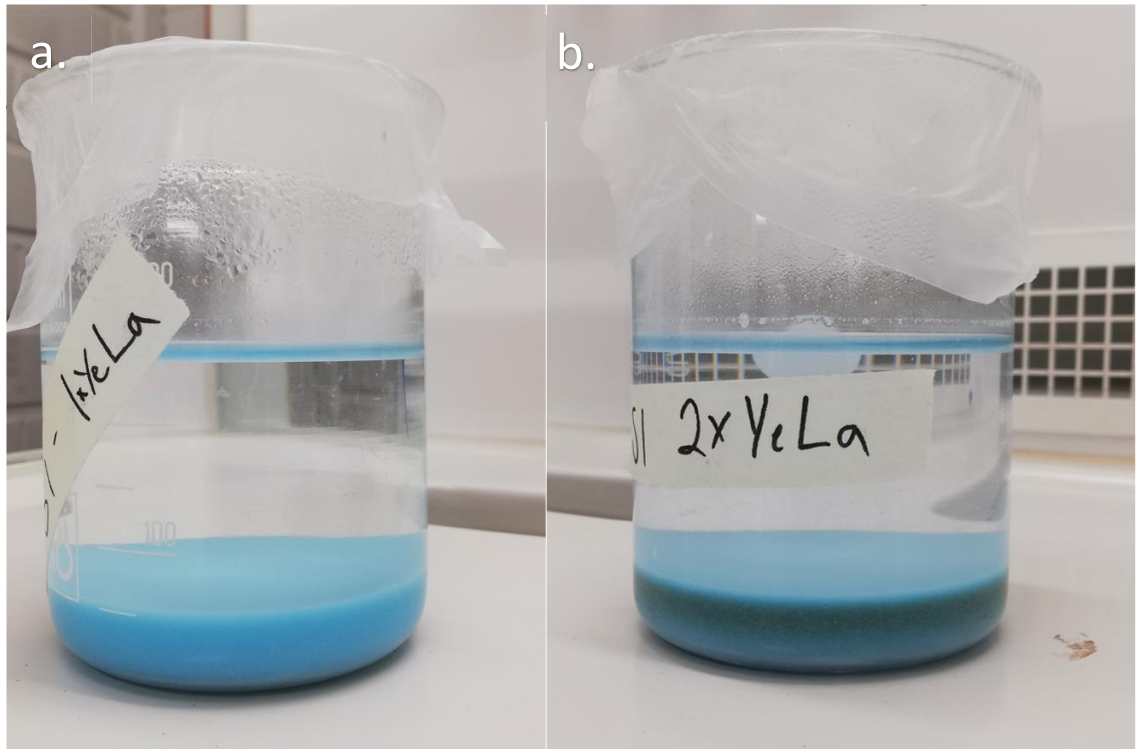


Kuva 11: Nelinkertaisella mineraaliannostuksella suoritettun suspensiokokeen L1-näyte.

Kuvia 11 ja 12 vertaamalla on helppo havaita, että mitä pienempi lisätyn mineraaliseoksen määrä oli, sitä selkemäpi on kirkastuneen nesteen osuus. Osittain tätä tilannetta vääristää se, että suuremmalla mineraaliannostuksella olleissa näytteissä mittalasin reunoille alkoi muodostua enemmän geelimäistä materiaalia. Näytteeseen L1-YeLa2 (kuva 12b) on lisäksi muodostunut tumman harmaa kerros kahden sinisen kerroksen väliin. Tämä voi mahdollisesti liittyä kerroksessa olevan metallin hapettumiseen.

Koska näytteet olivat selkeästi kerrostuneet ja pohjalle oli kasaantunut noin 50 ml verran hyytelömäistä materiaalia, voitiin jo ennen tarkempia analyyssejä olettaa, että liuokset ovat ainakin osittain puhdistuneet. Jokaisessa näytteessä pohjalle oli muodostunut vaaleanharmaa kivettynyt saos, jonka pääteltiin olevan ettringiittipitoista materiaalia. Hyytelömäisen kerroksen pääteltiin olevan kalsiumhydroksidin lisäämisestä johtuvaa metallihydroksidin, esimerkiksi alumiinihydroksidin, saostumista. Päätelmää tuki pieni lisäkoee, jossa kalsiumhydroksidia sekoitettiin S4 liuoksen sekaan 15 minuutin ajan, jonka jälkeen näyte jätettiin asettumaan. Myös tässä kokeessa havaittiin vastavaa kerroksellista

rakennetta. Hydroksidin muodostumisteoriaa tukee esimerkiksi Germishuizen et al. (2018) tutkimus, jossa mainitaan, että mikäli pH on liian alhainen systeemissä oleva alumiini voi alkaa saostua amorfiseksi alumiinihydroksidiksi ($\text{Al}(\text{OH})_3$), joka tunnetaan myös gibsiittinä.



Kuva 12: Toisen suspensiokoesarjan näytteet asettumisen jälkeen. Kuvassa a. L1-YeLa1-näyte eli yksinkertaisella mineraaliannoksella suoritettu koe ja kuvassa b. L1-YeLa2-näyte eli kaksinkertaisella mineraaliannoksella suoritettu koe.

Ennen ICP-OES- ja ionikromatografianalyyseja näytteiden pH ja sähkönjohtavuus mitattiin (taulukko 13). Tulosten perusteella ennen suspensiokokeen aloitusta liuosten pH:t olivat välillä 2,65–6,36 ja sähkönjohtavuus välillä 470–4070 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Korkein pH ja matalin sähkönjohtavuus oli liuoksella S2, joka selittyy liuoksen matalalla sulfaatti- ja metallipitoisuudella. Suspensiokokeen jälkeen mitatuista pH-arvoista voidaan havaita, että jokaisen liuoksen pH on noussut tasolle, jolla ettringiitin muodostuminen on mahdollista. Liuoksesta otettu pH ei kuitenkaan kerro suoraan sitä, millainen pH kiinteässä näytteessä on ollut. Sähkönjohtavuus on S2-liuosta lukuun ottamatta pienentynyt kaikissa kokeissa, ja merkittävin muutos on tapahtunut sinkkipitoisen liuoksen puhdistuksen yhteydessä. Näytteiden sähkönjohtavuus jäi jokaisen kokeen jälkeen alle Valviran (2018) määrittämän 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ raja-arvon.

Taulukko 13: S1–S4 sekä L1–L4-10h liuosnäytteistä mitattu pH sekä sähkönjohtavuus.

Muuttuja	S1/ L1	S2/ L2	S3/ L3	S4/ L4-2h	S4/ L4-5h	S4/ L4-10h
S1-S4 pH	4,7	6,36	2,65	3,11	3,11	3,11
S1-S4 sähkönjohtavuus (μS/cm)	2600	470	4070	2430	2430	2430
L1-L4 pH	11,93	11,98	11,82	11,82	11,98	11,92
L1-L4 sähkönjohtavuus(μS/cm)	2220	2020	1750	2060	1980	1880

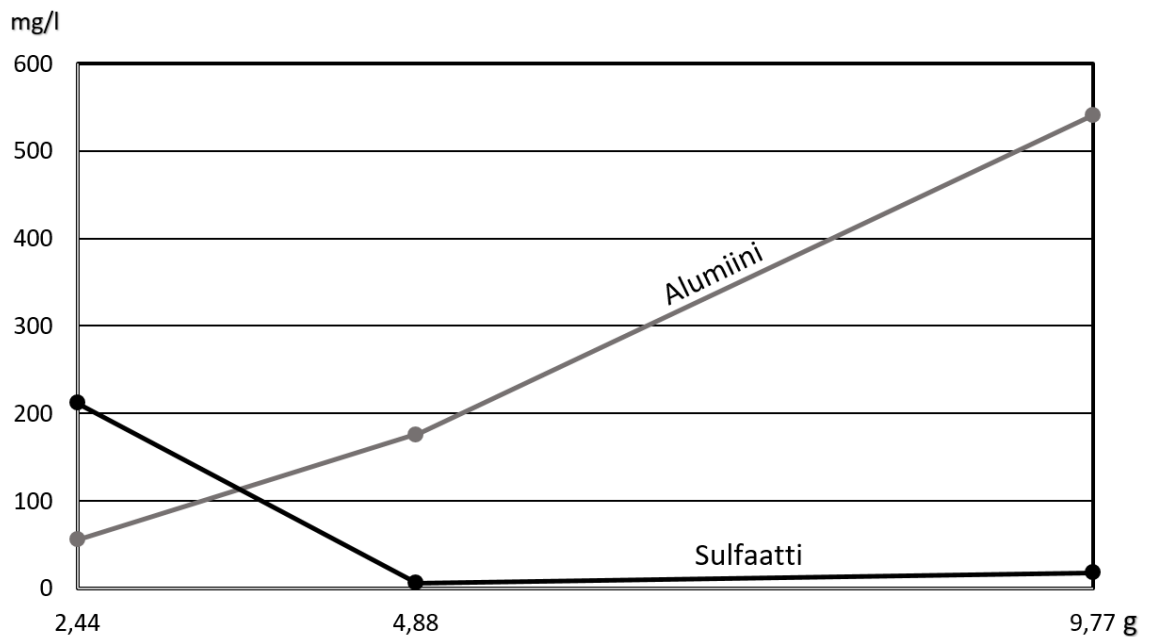
Nestemäisille näytteille suoritettujen ICP-OES- ja ionikromatografianalyysien tuloksista (taulukko 14) voidaan ensimmäisenä havaita, että kaikkien liuoksien sulfaattipitoisuus on alle tavoitellun 250 mg/l -tason. Ainoastaan näytteellä L1-YeLa1 sulfaattipitoisuus on yli 25 mg/l. Sulfaatinpoiston osalta koe on siis onnistunut.

Taulukko 14: Suspensiokokeiden tulokset puhdistetuille liuoksille suoritetun ICP-OES-mittauksen sekä ionikromatografianalyysin jälkeen (mg/l).

Aine/Näyte	L1	L1-YeLa1	L1-YeLa2	L2	L3	L4-2h	L4-5h	L4-10h
SO ₄	18,0	212	6,5	23,0	23,0	9,3	11,0	8,2
Al	541	56	176	191	103	160	208	213
Cu	14,5	0,043	0,015	–	–	0,31	0,24	0,17
Ni	–	–	–	0,021	–	0,060	0,007	0,013
Si	0,24	<0,15	<0,15	0,26	0,18	<0,15	0,79	0,24
Zn	–	–	–	–	0,49	0,34	0,30	0,25

Silmiinpistävin asia tuloksissa on alumiinipitoisuus. Yhdessäkään puhdistettavassa liuoksessa ei ollut lähtötilanteessa ollenkaan alumiinia, joten puhdistetuista liuoksista löytyvä alumiini on kaikki peräisin mineraaliseoksesta, tarkemmin ye’elimiitistä. Korkea alumiinipitoisuus selittyy sillä, että ensimmäisessä suspensiokoesarjassa liuoksiin sekoitettiin mineraaliseosta noin nelinkertainen määrä sulfaatin pitoisuuteen perustuvaan stoikiometriaan nähden. Korkean mineraaliaineksen määrän vuoksi systeemiin on jäänyt vapaata alumiinia. Alumiinin korkea pitoisuus voi selittyä osittain myös näytteenottomenetelmällä; liuosnäytettä ei suodatettu, joten mukana saattaa olla myös geelimäistä materiaalia, joka voi mahdollisesti sisältää myös alumiinia. Kun tarkastellaan tilannetta L1, L1-YeLa1 ja L1-YeLa2 näytteiden kohdalla, on helppo havaita, että alumiinin pitoisuus kasvaa voimakkaasti, kun liuokseen sekoitetun mineraaliseoksen

määrä kasvaa (kuva 13). Alumiinin määrä on kuitenkin kaikilla näytteillä niin korkea, että se pitäisi saada erotettua nesteestä jollakin keinolla ennen kuin voitaisiin sanoa liuoksen olevan puhdasta.



Kuva 13: Alumiinin ja sulfaatin määrän kehitys kuparipitoisen S1-liuoksen puhdistuksessa

Tarkasteltaessa tuloksia näytekohtaisesti, voidaan havaita, että L1-liuoksessa kuparipitoisuuden lukuarvo on edelleen korkeampi kuin 3.2 luvussa esitetyt raja-arvot. Kuparipitoisuus on kuitenkin laskenut sadasosaan lähtötilanteen lukuarvosta, jota voidaan pitää varsin kiitettävänä. L1-YeLa1 ja L1-YeLa2 näytteiden kohdalla kuparipitoisuus on yllättäen matalampi kuin se on suurimmalla mineraaliseoksella suoritettussa kokeessa. Varmuudella ei osata sanoa, onko kuparin määrä todellisuudessa laskenut pienemmällä mineraaliannoksella alemmas vai onko kyseessä mittavirhe. Suspensiokokeen tuloksia raja-arvoihin peilattaessa voidaan todeta, että L1-YeLa1 koe on S1-liuokselle suoritetuista kokeista onnistunein: kuparin sekä sulfaatin pitoisuudet ovat tippuneet alle raja-arvojen, ja alumiinin pitoisuus on samalle liuokselle suoritetuista kokeista matalin.

Nikkelipitoisessa L2-liuoksessa nikkelin pitoisuus on laskenut $146 \text{ mg/l} \rightarrow 0,021 \text{ mg/l}$, joka alittaa esimerkiksi 3.2 luvun taulukossa esitetyn sulfidimalmikaivoksen ympäristöluvan enimmäisnikkelipitoisuuden sekä Oulussa viemäriin johdettavan jäteveden raja-arvon selvästi (raja-arvo $0,5 \text{ mg/l}$). Liuoksen nikkelipitoisuus on siis

tippunut vain murto-osaan lähtötilanteesta. Myös sinkkipitoisen L3-liuoksen osalta tulokset ovat suspensiokokeen osalta lupaavia. Puhdistetun nesteen sinkkipitoisuuden lukuarvo on laskenut alle kaikkien 3.2 luvun raja-arvojen, vaikka lähtötilanteessa sinkin pitoisuus olikin noin 1500 mg/l.

L4-alkuiset näytteet ovat kaikki puhdistuneet metallien osalta varsin hyvin, joskin näytteen L4-2h:n kohdalla nikkelin pitoisuus ylittää talousvedelle asetetun raja-arvon. L4-näytteet ovat ajan funktiona kehittyneet seuraavasti: ajan pidentyessä näytteeseen on liuennut enemmän vapaana ollutta alumiinia ja samaan aikaan liuoksessa olleet kupari sekä sinkki ovat vähentyneet tasaisesti. Nikkelipitoisuus on kahden ja viiden tunnin välillä vähentynyt selvästi ja sen jälkeen sen pitoisuus on tasoittunut. Kuparin ja sinkin pitoisuudet ovat kuitenkin jo kahden tunnin jälkeen alle raja-arvojen.

7.3 Suspensiosta erotettujen kiinteiden näytteiden tulokset

Suspensiokokeessa astian pohjalle muodostuneet ja erilleen suodatetut presipitaatit kuivattiin jatkoanalyysia varten. Kuivatut presipitaatit ovat nähtävissä kuvassa 14. Kuvassa olevaa H4-5h kuivattiin vielä hetki kuvan ottamisen jälkeen, sillä näytteessä oli havaittavissa pientä kosteutta, joka näkyy kuvassa syvemmän sinisenä värinä. Kaikki näytteet on kuitenkin punnittu analyysiväällä siinä vaiheessa, kun näytteet on silmämääräisesti todettu kuivuneiksi. Presipitaattien painot vaihtelevat huomattavasti: kevin on nikkelipitoisesta S2-liukosesta suspensiokokeessa muodostunut presipitaatti 12,8 g painollaan ja raskain S4-liuoksesta kymmenen tunnin sekoitusajalla muodostunut H4-10h näyte 18,8 g painollaan.



Kuva 14: Suspensiokokeessa muodostuneet, suodatetut ja kuivatut presipitaatit kuivapainoineen H1-H4.

Kuivatuista presipitaateista otettiin erilleen SEM-analyysia varten valmistettaviin hieisiin pienet koepalat ja loppu näyte jauhettiin käsin agaattihuhmaressa XRD- ja alkuaineanalyysia varten. Kuivalle jauheelle suoritettun alkuainekartoituksen (ICP-OES) tulokset ovat nähtävillä taulukossa 15. Jauhemaisten näytteiden analyysi on suoritettu hajottamalla näyte mikroaaltoavusteisesti kuningasveteen ($3\text{HNO}_3:1\text{HCl}$) ja tämän jälkeen näytteelle suoritettiin ICP-OES-analyysi standardin SFS-EN ISO11885:09 mukaisesti.

Taulukko 15: Presipitaateille suoritettun ICP-OES-alkuainekartoituksen tulokset (g/kg).

Näyte	H1	H2	H3	H4-2h	H4-5h	H4-10h
Al	137	141	132	139	138	139
Ca	237	243	234	239	243	240
Cu	28,9	-	-	9,44	10,3	9,36
Ni	-	2,23	-	0,874	0,976	0,897
Si	24,9	25,2	26,6	25,6	26,1	25
S	41,9	30,1	42,9	39,2	38,6	38,5
Zn	-	-	29,9	9,33	10,1	9,27

Koska tulokset on taulukossa 15 esitetty yksikössä g/kg ja todelliset näytemäärät olivat huomattavasti pienempiä, on näytteitä käsitelty tulosten vertailtavuuden helpottamiseksi. Taulukossa 16 olevat tulokset on laskettu seuraavalla tavalla (yhtälö 5):

$$x \text{ pitoisuus näytteessä } H(n) \text{ (mg)} = \frac{x \text{ pitoisuus mg/kg}}{\left(\frac{1000}{H(n) \text{ kuivapaino (g)}}\right)} \quad [5]$$

, missä x = Alkuaine, n = Näytetunnus

Taulukko 16: Kuivapainoon nähden suhteutetut alkuainekartoituksen pitoisuudet näytteille H1–H4-10h (mg/näyte).

Näyte	H1	H2	H3	H4-2h	H4-5h	H4-10h
Kuivapaino	14970	12800	16890	15050	17790	18800
Al	2051	1805	2229	2092	2455	2613
Ca	3548	3110	3952	3597	4323	4512
Cu	433	-	-	142	183	176
Ni	-	29	-	13	17	17
Si	373	323	449	385	464	470
S	627	385	725	590	687	724
Zn	-	-	505	140	180	174

Koska presipitaateista alkuaineanalyysin perusteella löytyy kaikki ne alkuaineet, mitä lähtöaineisessakin on, voidaan tuloksia pitää lähtökohtaisesti luotettavina. Jos verrataan näytteen H1 kuparipitoisuutta H4-alkuisiin näytteisiin, on kuparin pitoisuus H1-näytteessä 2,4–3,1-kertainen, kun se lähtötilanteessa liuosten välillä oli 3,1-kertainen. Nikkelin kohdalla kertoimet ovat 1,6–2,2, lähtötilanteen kertoimen ollessa 2,5 ja sinkin kohdalla 2,8–3,6, kun lähtötilanteessa kerroin oli 3,1. Jotta presipitaateista löytyvien alkuaineiden määrää voisi todellisuudessa arvioida, tulee niitä verrata systeemiin sisään menneiden alkuaineiden määrään. Ye’-eliimiitti–C₂S-mineraaliseoksen ja liuosten sisältämien alkuaineiden määrät lähtötilanteessa on esitettyinä taulukossa 17.

Taulukko 17: Suspensiokokeessa systeemiin syötettyjen alkuaineiden kokonaismäärät mineraaliseoksessa ja liuoksessa (mg).

Näyte	H1	H2	H3	H4-2h	H4-5h	H4-10h
Al	2021	2021	2021	2021	2021	2021
Ca	3235	3235	3235	3235	3235	3235
Cu	397	-	-	127	127	127
Ni	-	37	-	15	15	15
Si	351	351		351	351	351
S	1202	480	1202	945	945	945
Zn	-	-	409	131	131	131

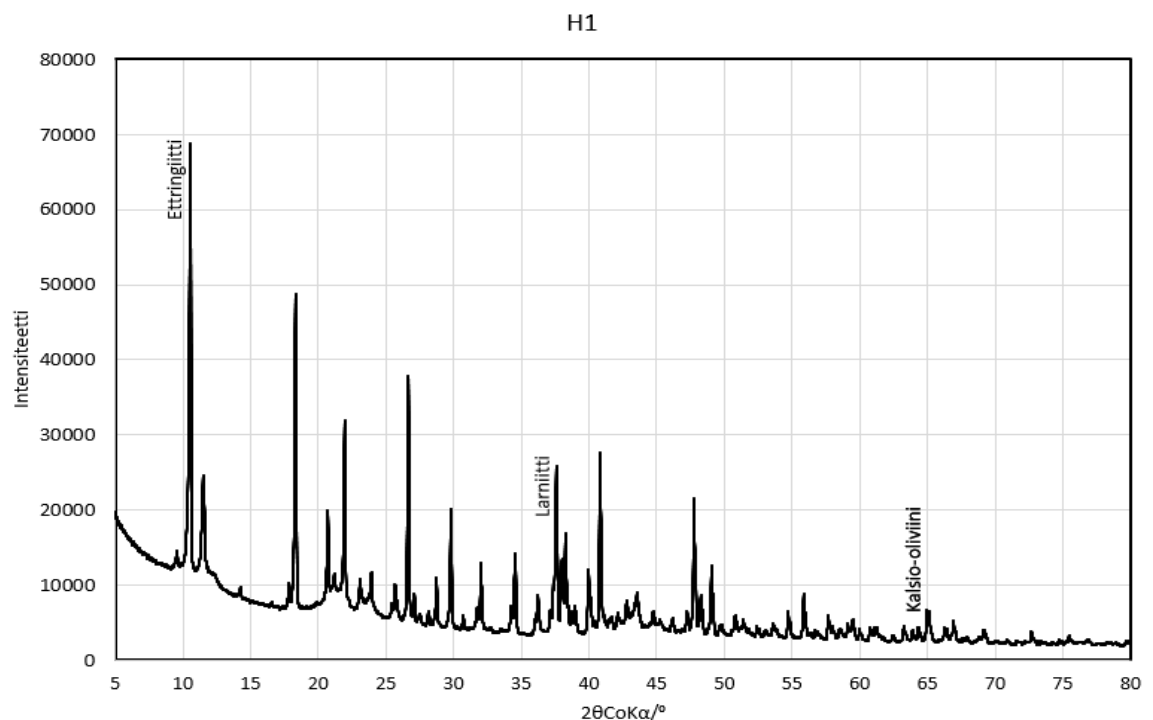
Taulukon 17 arvoja taulukon 16 arvoihin verratessa voi monen alkuaineen kohdalla havaita, että presipitaattiin on kertynyt enemmän alkuainetta kuin sitä on lähtötilanteessa ollut. Tämä ei tietenkään ole mahdollista, joten kyseessä voi olla jauhemaisen näytteen lajittumisesta johtuva virhe. Valtaosassa näytteistä (taulukko 16) alumiinia on ollut reilusti enemmän kuin sitä on ollut lähtöaineissa. Tuloksen vertailusta tekee vielä entistä haastavampaa se, että myös jokaiseen liuokseen oli ICP-OES-analyysin perusteella liuennut suuria määriä alumiinia. Liian suuret metallien kokonaismäärät voivat myös selittyä presipitaattien kuivapainoista: mikäli kuivatut näytteet eivät olekaan olleet kauttaaltaan kuivia niitä punnitessa, alkuaineanalyysin tulos vääristyy kuivapainoon suhteutetussa taulukossa. Esimerkiksi matalin kuivapaino oli näytteellä H2 ja kyseisen näytteen kohdalla presipitaatista löytyneet ainemäärät olivat pienempiä kuin systeemiin syötettyjen aineiden määrä oli.

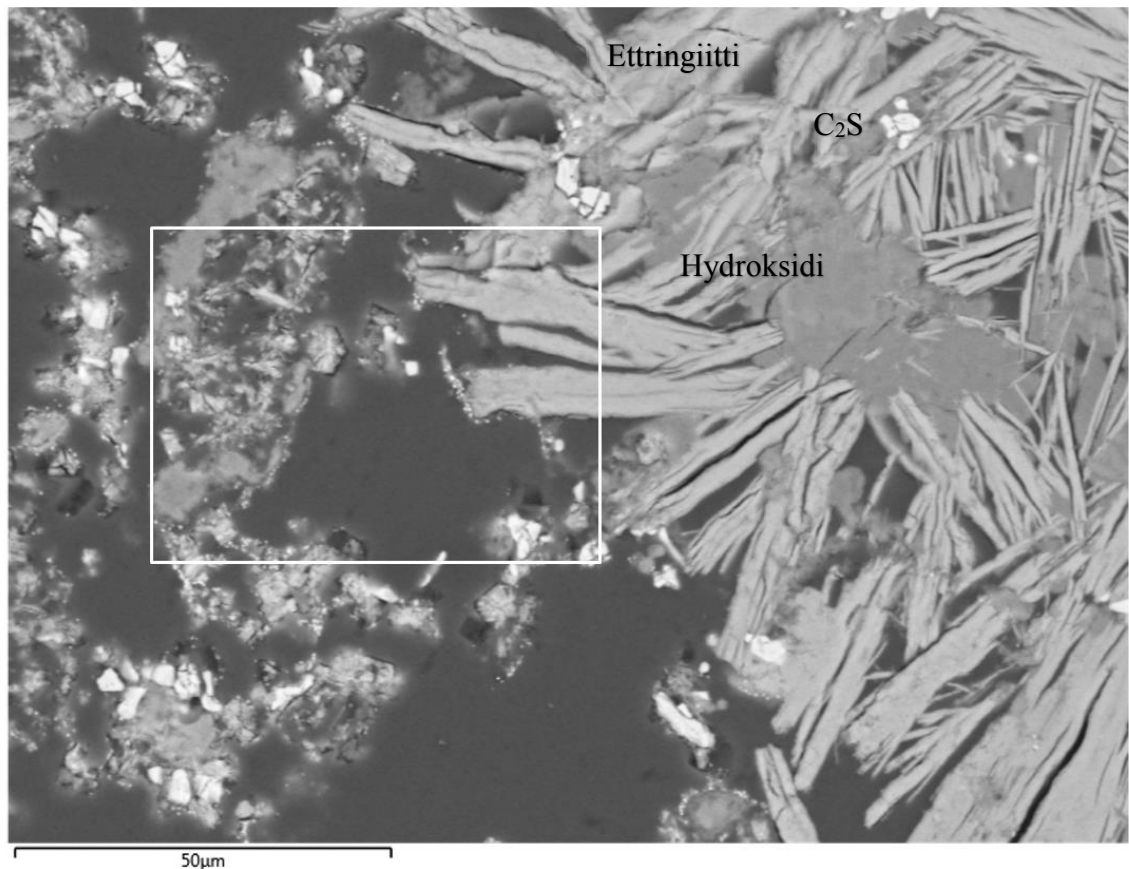
Presipitaateista jauhetuille näytteille suoritettun XRD-analyysin perusteella valtaosa näytteissä olevasta kiteytyneestä aineksesta koostui ettringiitistä (taulukot 18, 22, 25, 26 ja 27). Tarkasteltaessa hydratoituneita näytteitä (H1–H4-10h) tulee huomata, että XRD-analyysi pystyy tunnistamaan vain kiteiset faasit/mineraalit, eikä ota kantaa näytteen sisältämiin amorfisiin faaseihin. Tämä tarkoittaa sitä, että ilmoitettujen faasiosuuksien määrä on todellisuudessa pienempi. XRD-analyysin perusteella voidaan sanoa, että jokaiseen näytteeseen on muodostunut ettringiittiä. Ainoastaan nikkelpitoisesta liuoksesta muodostuneen presipitaatin H2:n kohdalla (taulukko 20) ettringiitin määrä oli jäänyt todella alhaiseksi, koska liuoksessa oli vähemmän sulfaattia.

Taulukko 18: H1-presipitaatti, XRD Rietveld -analyysi.

Faasi	%-osuus	DB-korttinumero	CSD-tunnus	Lähde
Ettringiitti	72,4	04-013-3691	1253398	Goetz-Neunhoeffler & Neubauer, 2006
Kalsio-oliiviini	14,8	04-010-9508	1904417	Mumme et al., 1995
Larniitti	12,7	04-007-2687	1252587	Mumme et al., 1995

Näytteeseen H1 ei ole taulukossa 18 esitetyn XRD-analyysin perusteella muodostunut muita faaseja kuin ettringiittiä, lisäksi näytteessä löytyi kalsio-oliiviniä sekä larniittia. Lähtömateriaalissa ollut C_2S -faasi ei siis tämän perusteella ole reagoinut systeemissä joko ollenkaan tai se on reagoinut vain vähäisesti. Koska näytteestä ei löytynyt ollenkaan ye'elimiittiä, on ye'elimiitti mitä todennäköisemmin hydratoitunut tai liennut kokonaan. Kuvassa 15 nähtävästä XRD-analyysin pohjalta muodostetusta diffraktiokuvioista on helppo huomata, että ettringiitin intensiteetti on huomattavan korkea. XRD:n avulla ei kuitenkaan pystytty havaitsemaan kiteytyneitä kuparipitoista faasia.

**Kuva 15:** Presipitaatti H1:n kiteytyneet pääfaasit kvalitatiivisessa XRD-analyysissä.

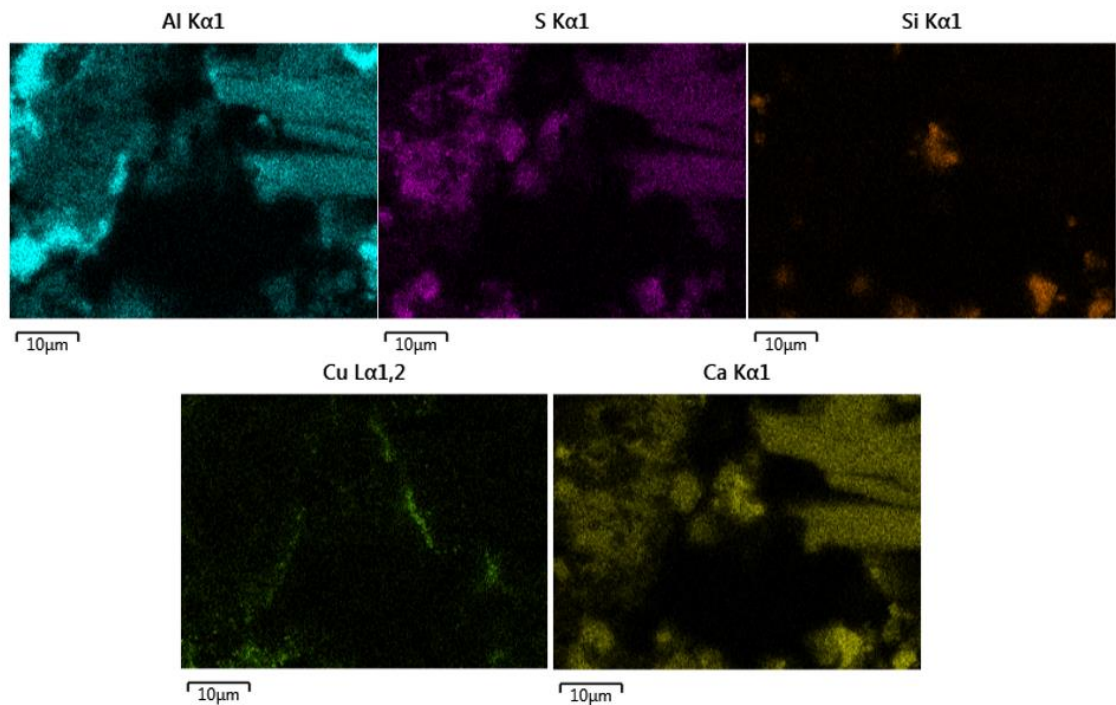


Kuva 16: SEM-BSE yleiskuva presipitaatinäytteestä H1.

Tarkasteltaessa SEM:llä otettua takaisinsirontakuva (BSE) (kuva 16) voidaan siitä havaita useita erilaisia faaseja. Kuvan oikeaa laitaa hallitsevat neulamaiset ja vaaleanharmaina näkyvät ettringiittikiteet, joiden päällä on keskiharmaata, kiteytymätöntä hydroksidia. Ettringiitin muodostuminen hydroksidin yhteyteen voi selittyä sillä, että ensiksi ye'elimitin hajottua muodostunut kiteytymätön alumiinihydroksidi tarjoaisi eräänlaisen kasvualustan ettringiittikiteille (Hargis et al., 2013). Myös kirkkaimman valkoisina hohtavat, noin 2–5 μm kokoiset C₂S-kiteet on helppo erottaa. Edellä mainittujen faasien koostumus on varmistettu useilla pisteanalyysillä, joihin palataan myöhemmin tässä luvussa.

Tarkasteltaessa kuvassa 16 rajatulta alueelta otettua alkuainekartoitusta (kuva 17) voidaan nähdä, että näytteessä oleva kupari ei ole päätenyt osaksi ettringiittiä, vaan se on kiinnittynään omina partikkeleinaan ettringiittikiteen päähän. Kuparia voidaan havaita myös muista kohdista näytettä, mutta jokaisessa tilanteessa kupari on omana kerroksenaan toisen faasin reunalla. Alkuainekartta osoittaa myös sen, että amorfisessa muodossa esiintyvissä keskiharmaassa aineksessa on runsaasti alumiinia ja myös jonkin

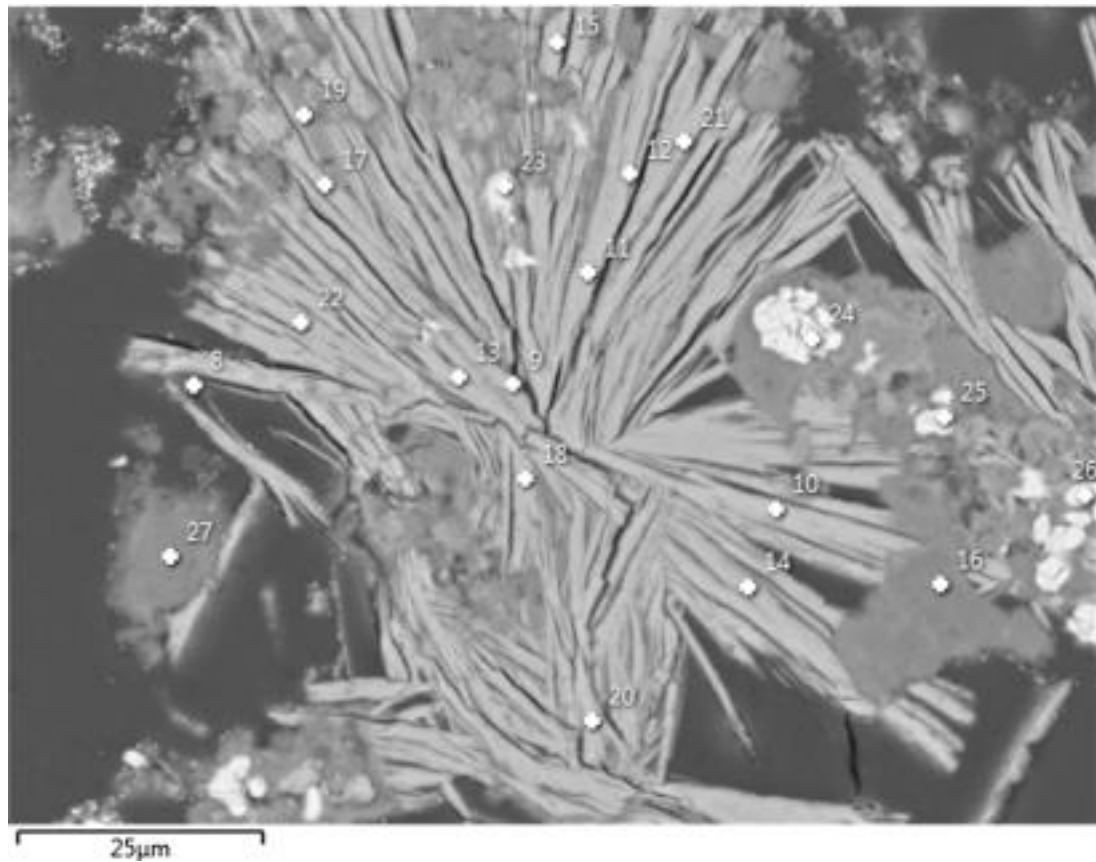
verran kalsiumia. Tämän perusteella voitaisiin siis sanoa, että hydroksidit ovat joko Al- tai Ca-hydroksideja tai näitä molempia. Niissä kohdissa, joissa ei ole selkeästi neulamaisia ettringiittikiteitä, mutta alkuainekartan perusteella on havaittavissa niin alumiinia, rikkiä kuin kalsiumiakin (kuvan vasen yläkulma), on todennäköisesti heikomman kiteytymisasteen ettringiittiä tai kiteet ovat näytteessä sellaisessa asennossa, että niiden neulamainen rakenne ei ole nähtävissä. C_2S :ia esiintyy niissä kohdissa, joissa esiintyy piitä sekä kalsiumia (kuvan keskellä ja oikeassa alakulmassa).



Kuva 17: H1-näytteen alkuainekartta kuvassa 16 neliöidyltä alueelta.

SEM:llä otettujen pisteanalyysien kokonaissummat jäivät osassa pisteistä todella alhaisiksi. Kokonaistulokset jäävät lähes poikkeuksetta alle 100 %, sillä monet hydrataatiotuotteet, esimerkiksi ettringiitti, sisältävät myös vetyä (H), jota SEM-EDS ei kykene havaitsemaan. Osassa pehmeämpiä materiaaleja on voinut käydä myös niin, että hionnan yhteydessä osa näytteestä on joko jäänyt epoksimuovin alle tai osa näytteestä on hioutunut pois, jolloin analyysitulokset huomattavasti alhaisemmaksi. Mineraalimäärittämissä tehdessä sellaiset tulokset, joissa kokonaistulos jäi alle 50 % ei ole huomioitu ollenkaan. Kuitenkin tutkittaessa pisteanalyysien tuloksia näytekohtaisesti, on myös sellaisten pisteiden analyysitulokset huomioitu, joissa tulos on ollut alhaisempi kuin 50 %. Tämä johtuu siitä, että esimerkiksi näytteissä H2 ja H3 hydroksidifaasien kokonaissummat jäivät jatkuvasti noin 30 % tasolle, eikä johtopäätöksiä metallien sijainnista olisi voinut

tehdä, jos nämä tulokset olisi jätetty huomiotta. Taulukossa 19 olevat ettringiitin, C_2S :n sekä alumiinihydroksidin laskennalliset alkuainekoostumukset on laskettu mineraalikaavoista.



Kuva 18: Yleiskuva näytteestä H1. Kuvassa näkyvien pisteiden pisteanalyysit löytyvät taulukosta 17.

Taulukko 19: Näytteen H1 kuvassa 18 esiintyvien SEM-analyysipisteiden EDS-pisteanalyysitulokset.

Analyysipiste	O	Al	Si	S	Ca	Yhteensä
Ettringiitti	65,72	3,96		7,06	17,64	94,38
9	33,09	8,82		4,13	20,91	66,95
10	53,26	13,9		6,41	26,82	100,39
11	44,07	11,71		6,24	26,46	88,48
12	42,1	12,12		5,66	22,45	82,33
13	39,9	11,86		6,11	24,99	82,86
14	39,6	10,86		5,71	23,82	79,99
15	42,8	11,45		6,29	25,49	86,03

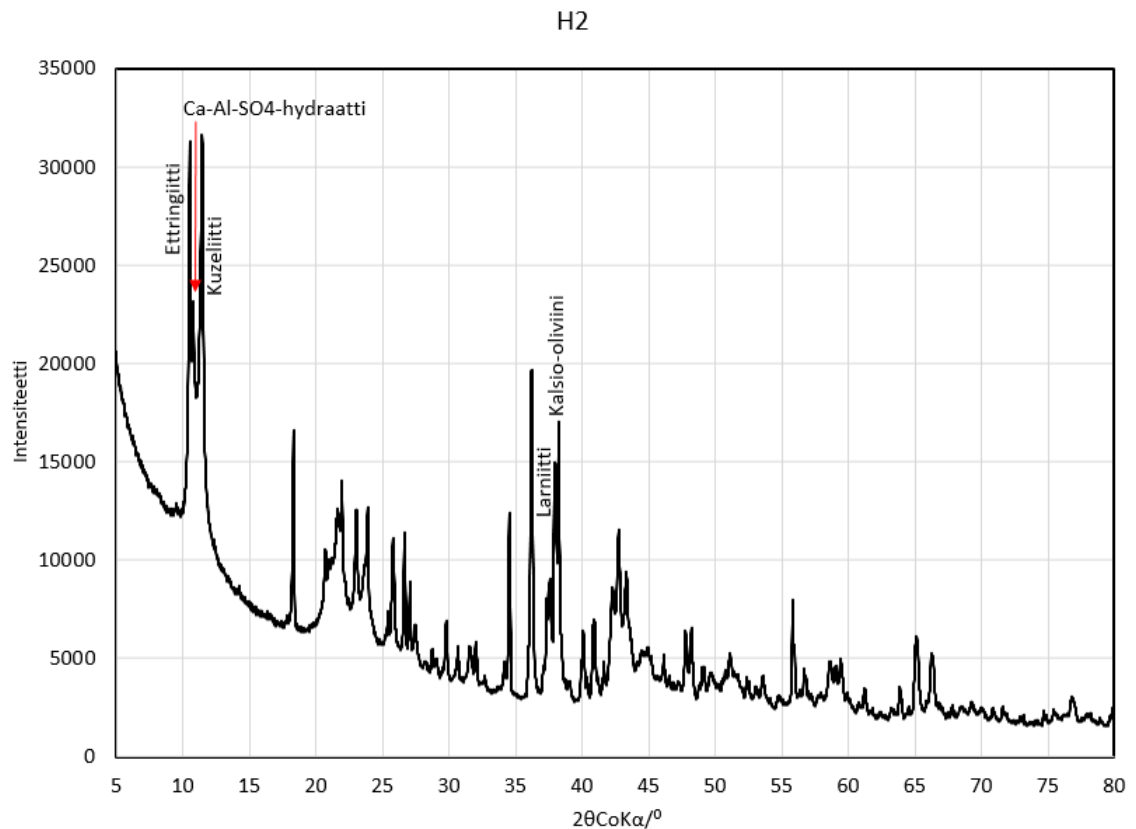
17	43,5	12,39		5,66	24,71	86,26
18	43,49	13,14		5,97	25,3	87,9
20	45,86	12,09		6,2	26,37	90,52
21	42,91	11,96		5,9	24,91	85,68
22	33,44	9,39		5,57	26,39	74,79
C₂S	37,16		16,31		46,54	100,01
23	38,55	0,68	16,81		48,03	104,07
24	51,73	1,16	13,64		55,27	121,8
25	43,3	2,33	16,96		47,87	110,46
26	44,51	3,23	16,66	0,2	47,21	111,81
Al(OH)₃	61,53	35,59				97,12
16	28,77	24,99		0,27	1,91	55,94
27	45,39	31,95		0,23	1,56	79,13

S2-liuokselle suoritettussa kokeessa liuoksen sulfaattipitoisuus oli jo lähtötilanteessa rajallinen (240 mg/l), ja tämä onkin ollut rajoittamassa ettringiitin ja edesauttamassa monosulfaatin muodostumista. Esimerkiksi Gastaldi et al. (2016) havaitsi, että kipsin (sulfaatin lähteen) kuluttua loppuun, alkaa ettringiitin sijasta muodostua monosulfaattia. Tarkasteltaessa nikkelpitoisesta S2-liuoksesta muodostuneen H2-näytteen tuloksia, voidaan niiden huomata olevan hyvin erilaiset kuin muiden näytteiden. H2-näytteestä löytyi taulukossa 20 esitetyn XRD-analyysin perusteella muiden näytteiden tavoin ettringiittiä, kalsio-oliiviinia sekä larniittiä, mutta nämä mineraalit muodostavat kiteytyneestä aineksesta ainoastaan noin 33 %. Merkittävin faasi noin 40 % osuudella on Ca-Al-SO₄-hydraatti (Ca₄Al₂O₆(SO₄)·14H₂O) eli monosulfaatti ja toiseksi merkittävin 27,7 % osuudella on kuzeliitti (Rigaku database: Ca₂Al(SO₄)_{0.5}(OH)₆·3(H₂O), webmineral.com: Ca₂Al₂(OH)₁₂(SO₄)·6H₂O). Monosulfaatti ja kuzeliitti ovat koostumukseltaan ettringiitin kaltaisia, mutta molemmissa sulfaatin suhteellinen osuus on vähäisempi sekä veden määrä pienempi. Tehdyt havainnot ovat linjassa aikaisempien tutkimusten kanssa, Fridrichová et al. (2016) havaitsi monosulfaatin määrän kasvavan näytteen vesipitoisuuden laskiessa, ja Christensen et al. (2004) sekä Gastaldi et al. (2016) mukaan monosulfaatin muodostuminen alkaa sulfaatin kuluttua loppuun.

Taulukko 20: H2-presipitaatti, XRD Rietveld -analyysi.

Faasi	%-osuus	DB-korttinumero	CSD-tunnus	Lähde
Ca-Al-SO ₄ -hydraatti	39,9	00-042-0062	-	Poellmann & Kuzel, 1990
Kuzeliitti	27,5	04-013-3303	1214961	Allmann, 1977
Kalsio-oliviini	12,6	04-010-9508	1904417	Mumme et al., 1995
Ettringiitti	11,9	04-013-3691	1253398	Goetz-Neunhoeffer & Neubauer, 2006
Larniitti	8,1	04-007-2687	1252587	Mumme et al., 1995

Monosulfaatin ja kuzeliitin muodostumista tukee myös XRD-diffraktiokuvion (kuva 19) kvalitatiivinen tarkastelu. H2-näytteen diffraktiokuviossa tunnistettujen mineraalien/faasien intensiteettiä jakauvuta tasaisemmin verrattuna muiden presipitaattinäytteiden diffraktiokuvioihin. Ettringiitille ei myöskään löytynyt useampia merkittäviä piikkejä eikä näytteestä XRD:n avulla kyetty löytämään ja nimeämään kiteytyneitä nikkelipitoisia faaseja.

**Kuva 19:** Presipitaatti H2:n kiteytyneet pääfaasit kvalitatiivisessa XRD-analyysissa.

Kun H2-näytettä tutkittiin SEM-laitteistolla, oli näyte yleisilmeeltään hyvin erilainen kuin muut näytteet. Näytteestä kyettiin havaitsemaan paljon yksittäisiä neulasmaisia kiteitä, joiden oletettiin olevan osittain ettringiittiä, ja osittain monosulfaattia. Atahan ja Dikme (2011) esittivät tutkimuksensa yhteydessä SEM-kuvia ruusun terälehtimäisestä monosulfaatista. Atahan ja Dikmen (2011) esittämiä kuvia kuvaan 20 vertaamalla voitiin havaita tiettyjen neulasmaisilta näyttävien kiteiden olevan olemukseltaan vastaavia kuin heidän esittämänsä monosulfaatti. Pisteanalyysien avulla pystyttiin kuitenkin selkeämmin erottuvista kidekimpuista varmistamaan ettringiitin olemassaolo.

Tavoitteena oli kuitenkin SEM:n avulla selvittää, mihin liuoksesta presipitaattiin immobilisoitunut nikkeli on mennyt. Kuvassa 20 on ympyröity alue, jossa voidaan nähdä epäsäännöllinen ”faasialue”. Tälle alueelle suoritetuista pisteanalyyseistä havaittiin kohonneita nikkelpitoisuuksia. Vastaavaa ”massaa” esiintyi koko näytteen alalla. Kyseisestä faasista otetuissa pisteanalyyseissa kokonaispitoisuus jäi aina alle 30 %, ja analyysitulosten perusteella materiaali koostuu pääosin hapesta ja alumiinista. Tämän lisäksi materiaalissa on jonkin verran kalsiumia sekä nikkeliä. Osassa näistä kohdista oli havaittavissa myös pieniä määriä rikkiä, jolloin voitaisiin päätellä, että kyseinen faasi voisi sisältää myös XRD:n perusteella merkittävimpana ollutta monosulfaattia, joka SEM-EDS-analyysin perusteella pitäisi sisällään myös nikkeliä. On siis mahdollista, että myös monosulfaatti on toiminut nikkelin immobilisoijana (Matsuzawa et al., 2018).

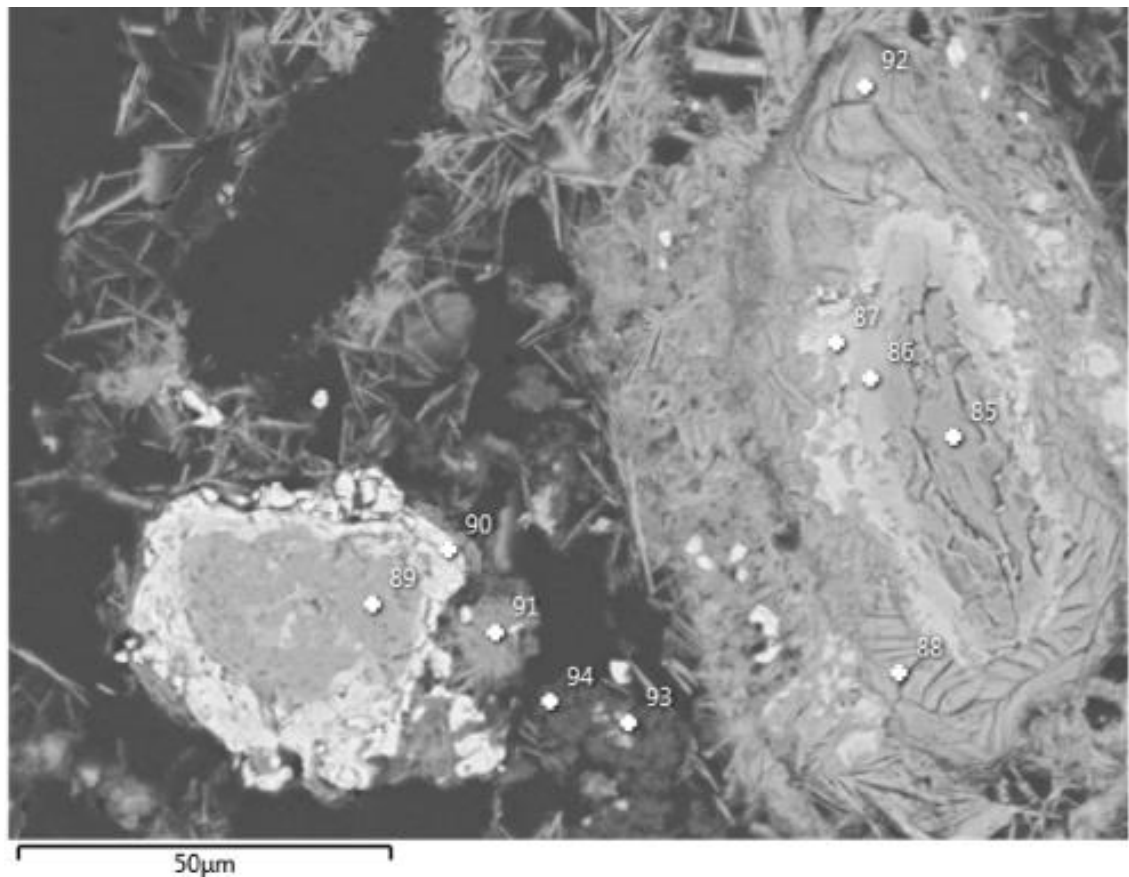


Kuva 20: SEM-BSE-yleiskuva näytteestä H2, ympyröidyn kohdan kaltaisessa faasissa havaittiin nikkeliä.

Verratessa kuvan 20 ympyröityä kohtaa kuvassa 16 näkyvään hydroksidiin, voidaan niissä nähdä yhtäläisyyksiä. Myös pisteanalyysien tulokset kertovat samaa: ympyröidyn kaltaisesta faasista löytyi korkeimmalla pitoisuudella alumiinia, toiseksi eniten mukana oli happea. Näin voidaan tehdä olettamus, että ympyröidyssä kohdassa näkyvä, nikkeliä sisältävä faasi koostuu pääasiassa alumiinihydroksidista tai jostakin alumiinihydroksidin esiasteesta (alumiinipitoinen geeli). Näytteelle H2-suoritetuissa alkuainekartoituksissa ei kyetty havaitsemaan ollenkaan nikkeliä, mikä johtunee näytteessä olleen nikkelin kokonaismäärän vähyydestä. Pisteanalyysien tuloksia läpikäydessä löytyi muutamia pisteitä, jotka täsmäsivät varsin hyvin kuzeliitin koostumukseen, kun tulokset normalisoitiin niin, että vety oli jätetty kokonaan laskuista pois. Kyseiset pisteanalyysit sekä pisteet löytyvät taulukosta 21 ja kuvasta 21.

Taulukko 21: Kuzeliitin koostumukseen sopivat SEM-EDS-pisteanalyysitulokset näytteestä H2. SEM-BSE-kuva esitettynä kuvassa 21.

Analyysipiste	O	Al	S	Ca	Yhteensä
Kuzeliitti	56,54	8,67	5,15	25,75	96,11
91	52,7	16,89	4,26	19,78	93,63
92	48,01	10,72	6,01	26,14	90,88
88	39,03	10,14	5,76	24,61	79,84



Kuva 21: SEM-BSE-kuva näytteestä H2. Analyysipisteiden 88, 91 ja 92 pisteanalyysitulokset ovat esitettynä taulukossa 21.

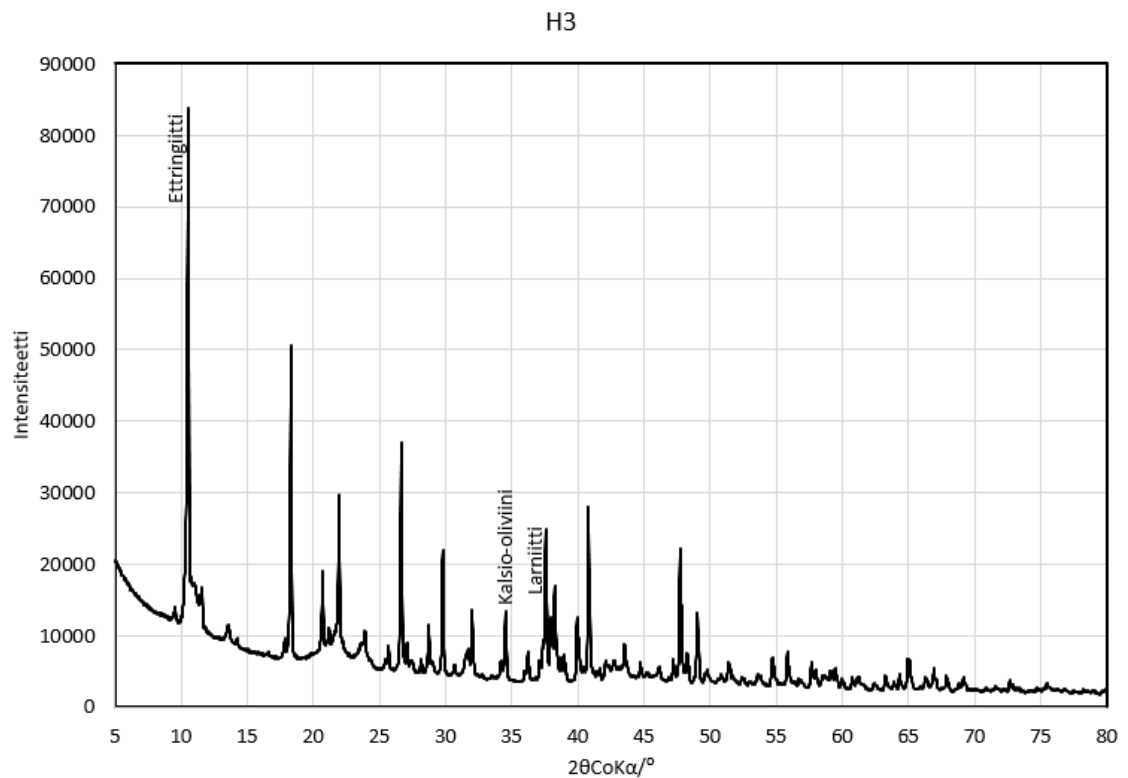
Taulukossa 22 esitetyn XRD-analyysin pohjalta näyte H3 on hyvin samankaltainen kuin H1: molemmat koostuvat ettringiitistä, kalsio-oliviinista sekä C_2S :sta. Myös H3:n kohdalla β -muodossa olevan C_2S :n (larniitti) osuus on hieman pienempi kuin kalsio-oliviinin. Lähtötilanteessa C_2S piti sisällään hieman enemmän larniittia kuin kalsio-

oliviinia. Tämän perusteella voidaan siis olettaa, että pieni osa larniitista on mahdollisesti reagoanut hydratoituessaan.

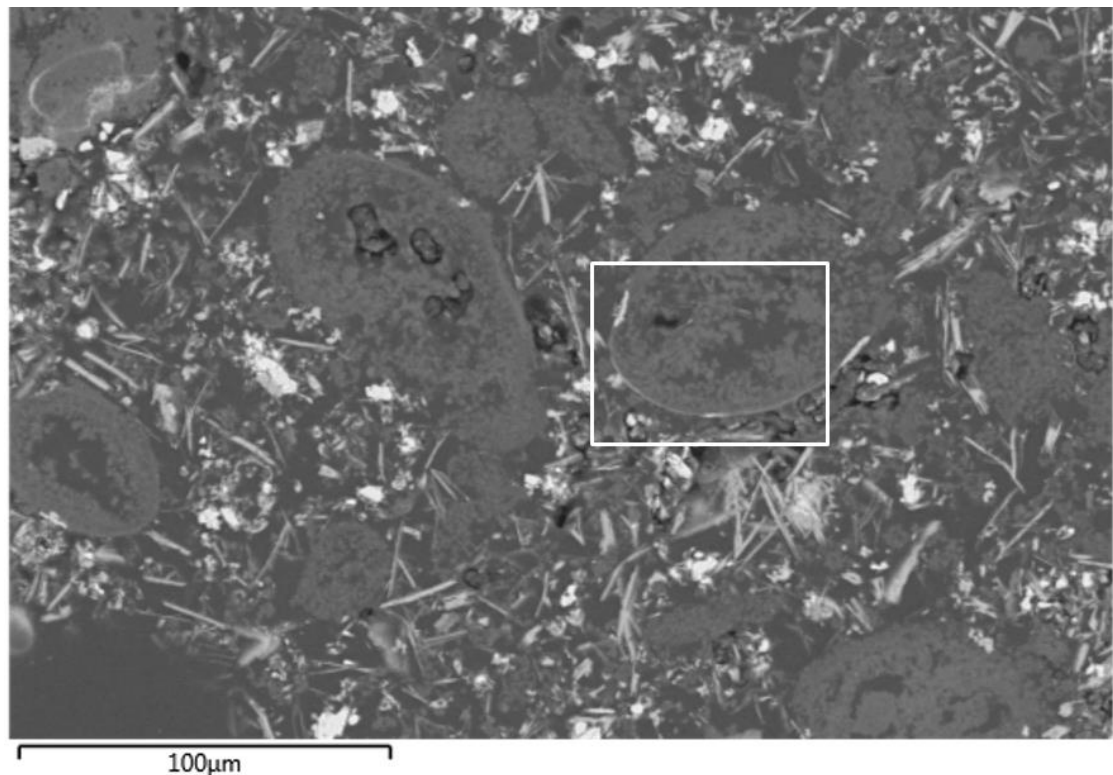
Taulukko 22: H3-presipitaatti, XRD Rietveld -analyysi

Faasi	%-osuus	DB-korttinumero	CSD-tunnus	Lähde
Ettringiitti	74,7	04-013-3691	1253398	Goetz-Neunhoeffler & Neubauer, 2006
Kalsio-oliviini	13,5	04-010-9508	1904417	Mumme et al., 1995
Larniitti	11,7	04-007-2687	1252587	Mumme et al., 1995

Kuvassa 22 esitetyltä diffraktiokuvio näytteelle H3 on yksiselitteinen: valtaosa korkeimman intensiteetin piikeistä kuuluu ettringiitille, jota onkin Rietveld-analyysin perusteella näytteessä lähes 75 % kaikesta kiteytyneestä materiaalista. Kalsio-oliviinin sekä larniitin piikit ovat myös havaittavissa, mutta korkeimmankin intensiteetin omaavat huiput ovat maltillisia.

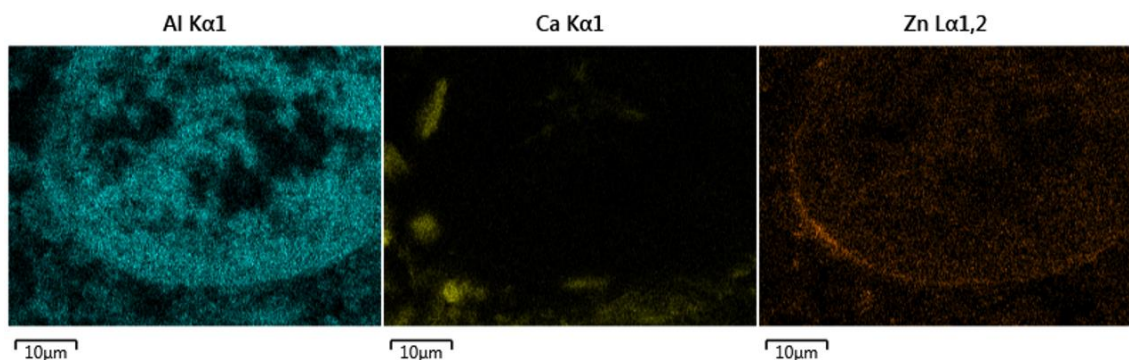


Kuva 22: Presipitaatti H3:n kiteytyneet pääfaasit kvalitatiivisessa XRD-analyysissa.



Kuva 23: SEM-BSE-yleiskuva näytteestä H3. Neliöity alue sisälsi faasin, jonka reunoilta voitiin havaita sinkkiä kohonneissa pitoisuuksissa.

Kuvassa 23 on nähtävillä yleiskuva näytteestä H3. SEM-kuvassa oli selkeästi havaittavissa XRD-analyysillä löytyneet mineraalit/faasit. H3-näytteessä oleva ettringiitti esiintyy kuvassa 23 selkeinä, mutta yksittäisinä neulasmaisina kiteinä ympäri näytettä. Lisäksi näytteessä on havaittavissa runsaasti kuvassa 23 neliöidyltä alueelta löytyvän faasin kaltaista, hydroksidiksi oletettua materiaalia. Faasista otettujen pisteanalyysien tulokset löytyvät taulukosta 23. Kyseisestä faasista otetuissa EDS-pisteanalyysissä oli havaittavissa merkittävimmin alkuaineina alumiini sekä happi, lisäksi joukossa oli varsin korkeana pitoisuutena sinkkiä. Kuvassa 24 nähtävillä olevasta alkuainekartoituksesta on helppo nähdä, kuinka sinkkiä on havaittu korkeimmissa määrin soikean faasin reunoilta.



Kuva 24: H3 alkuainekartta neliöidystä alueesta

Taulukko 23: SEM-EDS-pisteanalyysituloksia näytteestä H3 löytyneelle hydroksidiksi nimetylle faasille.

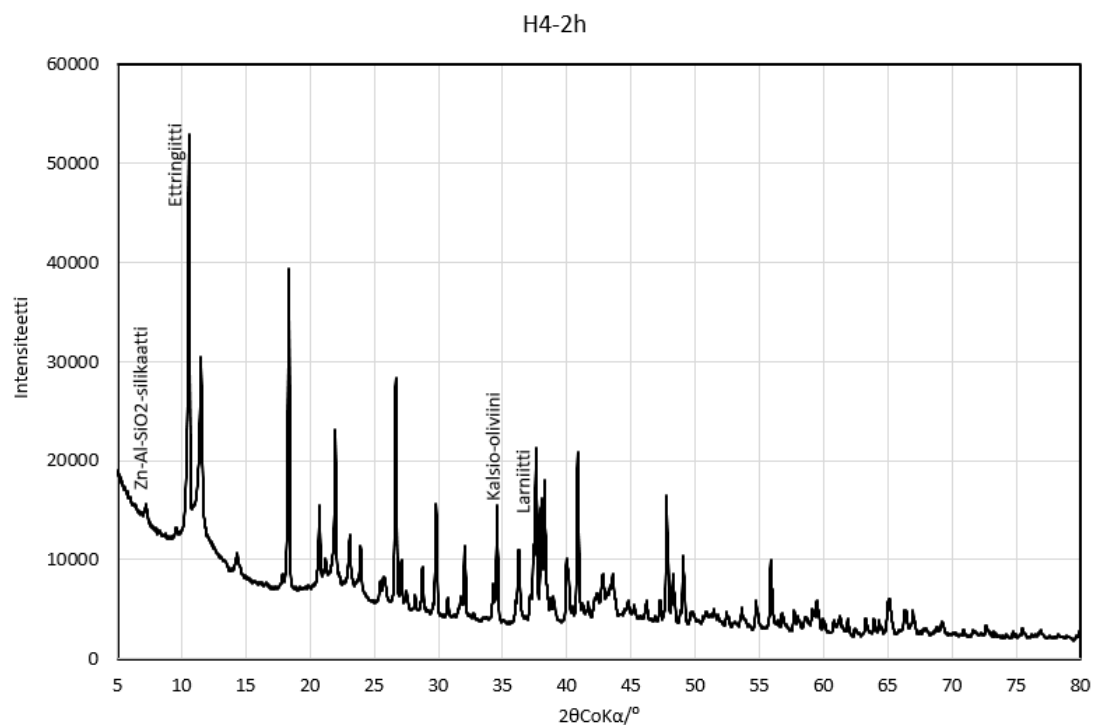
Analyysipiste	O	Al	S	Ca	Zn	Yhteensä
101	11,61	12,89	0,62	1,02	3,08	29,22
99	11,22	13,3	0,63	1,08	2,66	28,89
96	11,18	12,76	0,64	0,89	2,87	28,34
100	10,62	11,85	0,78	0,92	2,39	26,56
98	10,72	12,14	0,5	0,75	2,21	26,32
95	9,45	12,53	0,64	1,03	2,63	26,28
97	7,91	9,8	0,47	0,73	1,8	20,71

Verratessa kuvaa 23 sekä 24 voidaan myös nähdä, että niissä kohdissa, joissa sinkin pitoisuus on alkuainekartan perustella voimakkainta, kulkee vaalea reunakerros, jonka kaltainen esiintyy myöhemmin näytteessä H4-2h. Näistä vaaleista reunakohdista otetuissa EDS-pisteanalyyseissa oli havaittavissa myös rikkiä kohonneissa määrin. S4-liuokselle suoritetuissa kokeissa muodostuneiden presipitaattien (H4-2h, H4-5h ja H4-10h) XRD-analyyseistä voidaan huomata, että muodostuneen ettringiitin määrä on kasvanut samalla kun suspensiokokeessa käytetty sekoitusaika on pidentynyt (taulukot 24, 26 ja 27). XRD-analyysin avulla kaikista H4-alkuisista näytteistä havaittiin ettringiitin lisäksi kalsio-oliviinia, larniittia sekä pienessä pitoisuudessa Zn-Al-SiO₂-silikaattia (Zn_{16.12}Al_{24.25}Si_{1.75}(SiO₄)₂₄O₈). XRD:llä havaittua Zn-Al-SiO₂-silikaattia ei kuitenkaan saatu yhdenkään näytteen kohdalla varmistettua SEM-analyysissa.

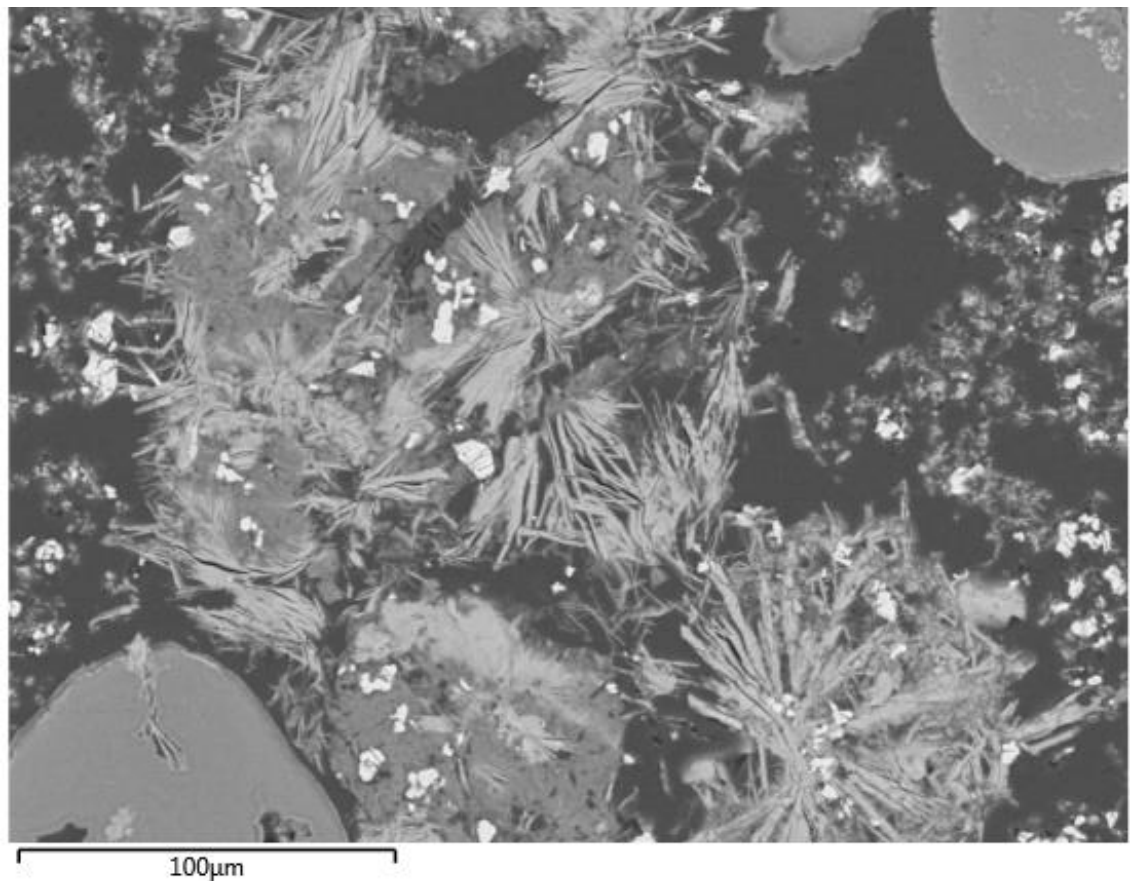
Näytteen H4-2h XRD-tulokset on ilmoitettu taulukossa 24 ja diffraktiokuvio on esitettyinä kuvassa 25. Tuloksia tarkasteltaessa, voidaan näytteen sanoa olevan varsin selkeä. Ettringiittipitoisuus on H4-näytteistä alhaisin (62,5 %), joka selittyy lyhyimmällä suspensiokokeen sekoitusajalla.

Taulukko 24: H4-2h-presipitaatti, XRD Rietveld -analyysi

Faasi	%-osuus	DB-korttinumero	CSD-tunnus	Lähde
Ettringiitti	62,5	04-013-3691	1253398	Goetz-Neunhoeffler & Neubauer, 2006
Kalsio-oliviini	18,7	04-010-9508	1904417	Mumme et al., 1995
Larniitti	18,2	04-007-2687	1252587	Mumme et al., 1995
Zn-Al-SiO ₂ -silikaatti	0,6	04-018-8569	1020912	Zhen & Seff, 2000

**Kuva 25:** Presipitaatti H4-2h:n kiteytyneet pääfaasit kvalitatiivisessa XRD-analyysissä.

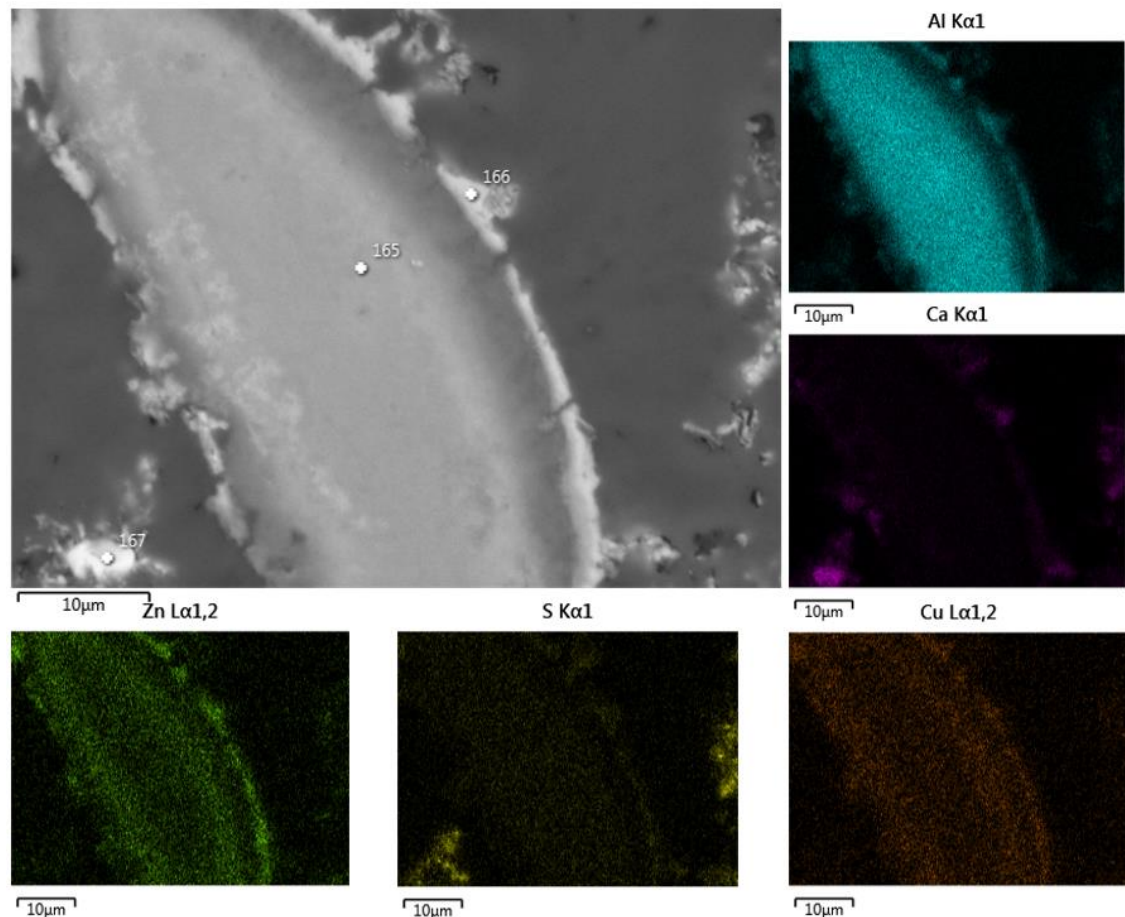
Kuvasta 25 voidaan havaita, että C₂S-faasien suhteellinen osuus on lähes 50 % - 50 %. Zn-Al-SiO₂-silikaatin intensiteetti on hyvin heikko. Näytteen H4-2h SEM-kuvasta (kuva 26) voidaan nähdä, kuinka H2- ja H3-näytteissä hailakkana erottunut hydroksidifaasi näkyykin H4-2h näytteessä selkeästi omina pyöreinä muotoinaan (oikea yläkulma ja vasen alakulma).



Kuva 26: SEM-BSE -yleiskuva näytteestä H4-2h. Neulamaisena esiintyvän ettringiitin, keskiharmaan ja epämääräisen muodon omaavan alumiinihydroksidin sekä kirkkaan vaaleana esiintyvien C_2S -faasien päällekkäisyys on silmiinpistävää (kuvan ylälaita).

Eri puolilta näytteestä H4-2h otettujen pisteanalyysien perusteella kyseiset muodostumat voitiin varmistaa alumiinihydroksideiksi. Koostumukseltaan kyseiset faasit olivat pääosin happea ja alumiinia, mutta mukana oli lähes poikkeuksetta myös pienemmissä määrin kalsiumia, kuparia ja sinkkiä. Muutamista kohdista näytettä H4-2h kyettiin tällaisesta hydroksidifaasista paikantamaan myös nikkeliä. Myös ettringiitti on muodostanut selkeitä ryppäitä, hieman vastaavia kuin oli havaittavissa näytteessä H1. H4-2h näytteen yleisilmettä tutkaillessa on myös helppoa havaita, että ettringiitti, hydroksidi sekä C_2S ovat osittain kasautuneet samoihin kohtiin päällekkäin. Syytä tälle on mahdotonta sanoa näillä analyyseillä.

Kuvassa 27 nähtävissä olevasta alkuainekartasta voidaan havaita sama ilmiö kuin oli havaittavissa näytteen H3 kohdalla: sinkki ja kupari ovat päätyneet hydroksidin reunoille. Kuvassa merkittävimpänä esiintyvä soikea faasi pitää sisällään merkittävässä määrin alumiinia.



Kuva 27: H4-2h näytteen alkuainekartta. Pisteistä 165 ja 166 otettujen pisteanalyysien tulokset löytyvät taulukosta 25.

Taulukossa 25 olevia pisteanalyyseja tulkitessa voidaan päätellä, että kuvassa 27 esiintyvä kappale koostuu pääosin metalleja sisältävästä hydroksidista. Merkittävä osa kyseisestä näytteestä koostuu alumiinista, mutta mukana on myös kalsiumia, sinkkiä ja kuparia. Tämän pohjalta ei voida kuitenkaan tehdä suoraa johtopäätelmää siitä, että kyseessä olisi kalsium-, sinkki- ja kuparipitoinen alumiinihydroksidi, sillä alumiini esiintyy kolmenarvoisena ja muut metallit kahdenarvoisena. On siis mahdollista, että kyseisessä kohdassa on alumiinihydroksidin lisäksi muita metallihydroksideja.

Taulukko 25: Kuvassa 26 esiintyvien analyysipisteiden 165 ja 166 SEM-EDS-pisteanalyysitulokset

Analyysipiste	O	Na*	Al	Si	S	Cl*	Ca	Cu	Zn	Total
165	32,9		30,32		0,83		2,11	2,03	2,17	70,36
166	24,4	1,05	22,88	0,24	1,87	0,54	5,14	3,52	9,76	69,41

*mittausvirhe/epäpuhtaus

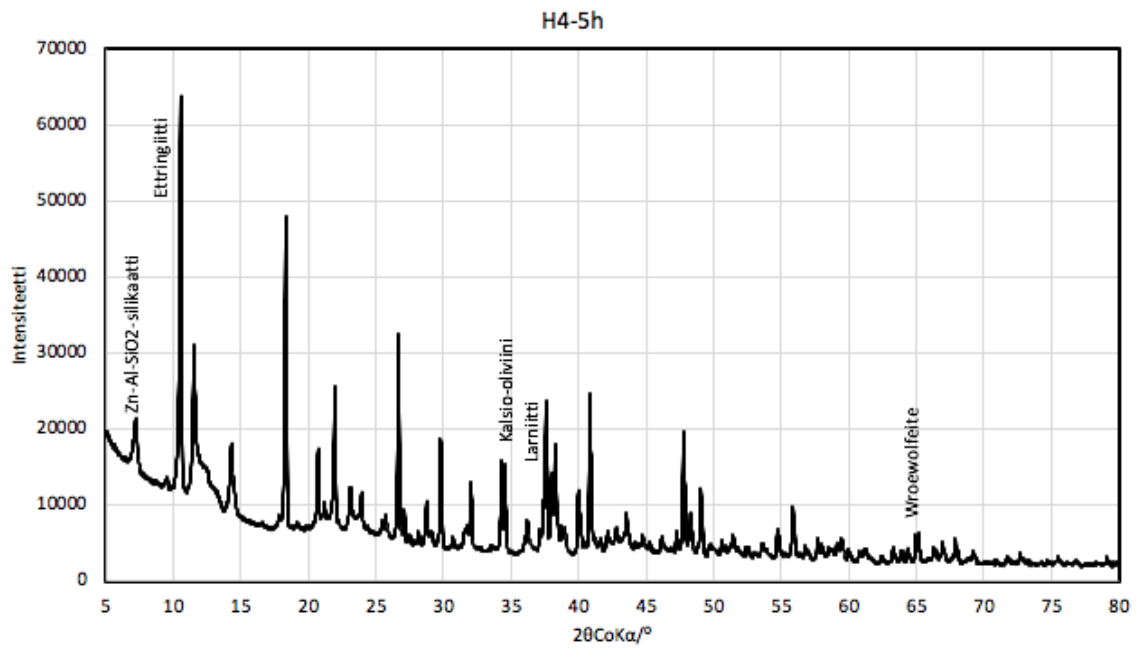
Alkuainekartan (kuva 27) perusteella sinkki on kerrostunut hydroksidifaasia kiertävään vaalean harmaaseen faasiin. Myös pisteestä 166 otettu pisteanalyysi kertoo samaa. Sinkin ja kuparin kohdalla on kuitenkin hyvä pitää mielessä, että SEM:llä tehty alkuainekartta saattaa sekoittaa sinkin ja kuparin, joten täyttä varmuutta siitä, esiintykö tietyssä kohdassa kumpaaakin vai vain toista metallia, on mahdotonta sanoa tämän analyysin perusteella. Kyseinen huomio on peräisin mittauslaitteistosta. Sinkki käyttäytyy näytteessä H4-2h kuitenkin hyvin samankaltaisesti kuin se käyttäytyi yksinään näytteessä H3, joten olettamuksena on, että hydroksidin reunoille kerrostuneessa vaalean harmaassa materiaalissa on ainakin sinkkiä.

Taulukossa 26 esitetyn XRD-analyysin perusteella H4-5h-näytteen pääfaasit ovat ettringiitti, kalsio-oliviini, larniitti sekä Zn-Al-SiO₂-silikaatti ja lisäksi pienissä määrin kuparisulfaattimineraali wroewolfeite. Wroewolfeite pyrittiin identifioimaan SEM-EDS:llä suoritettujen pisteanalyysien perusteella. SEM:llä pystyttiin havaitsemaan muutamia analyysipisteitä, joissa kuparin suhteellinen osuus oli korkea ja sulfaattia havaittiin. Nämä analyysipisteet olivat kuitenkin kaikki otettu sellaisista kohdista, joissa hydroksidiksi määritetyn faasin päällä oli kirkkaan vaalea piste. Näin ei voida olla varmoja, onko kyseiset pisteet wroewolfeitea vai onko analyysi seka-analyysi jostakin muusta faasista tai joistakin muista faaseista.

Taulukko 26: H4-5h-presipitaatti, XRD Rietveld -analyysi.

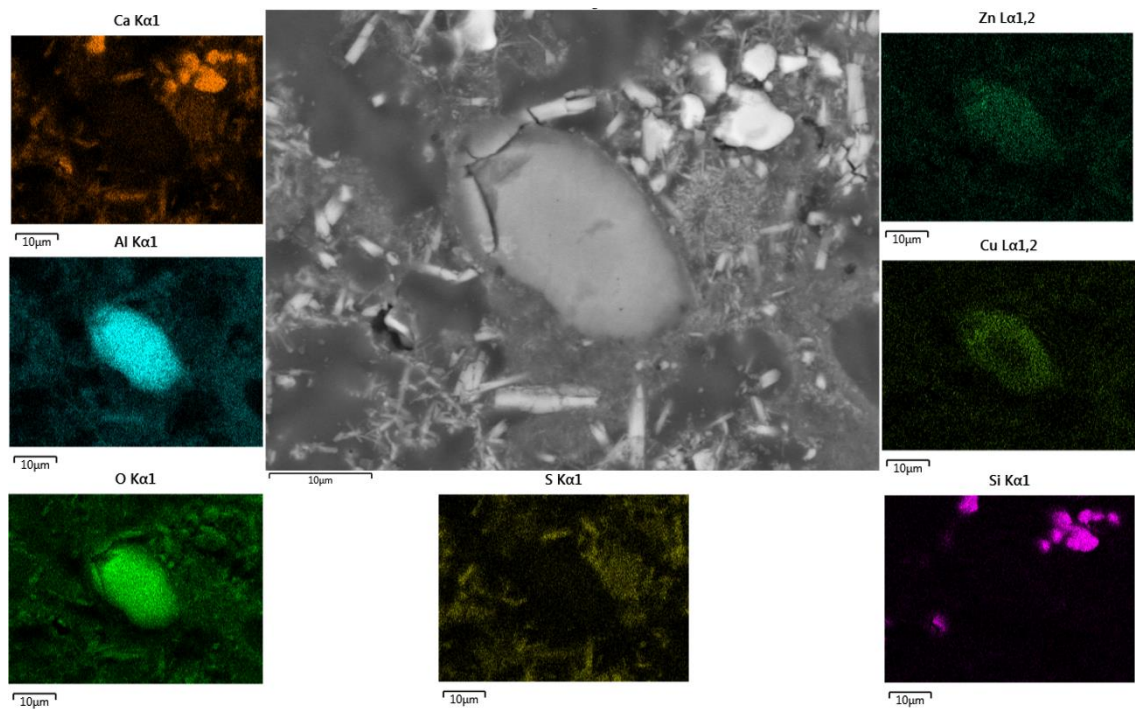
Faasi	%-osuus	DB-korttinumero	CSD-tunnus	Lähde
Ettringiitti	65,1	04-013-3691	1253398	Goetz-Neunhoeffler & Neubauer, 2006
Kalsio-oliviini	16,4	04-010-9508	1904417	Mumme et al., 1995
Larniitti	13,0	04-007-2687	1252587	Mumme et al., 1995
Zn-Al-SiO ₂ -silikaatti	2,9	04-018-8569	1020912	Zhen & Seff, 2000
Wroewolfeite	2,6	04-012-8248	2041480	Hawthorne & Groat, 1985

Kuvassa 28 esitetty XRD-diffraktiokuvaaja on hyvin samankaltainen kuin näytteellä H4-2h. Merkittävin ero on Zn-Al-SiO₂-silikaatin intensiteetin kasvu. Näytteelle suoritettujen SEM-EDS-pisteanalyysien perusteella näytteestä ei kuitenkaan havaittu yhtäkään analyysipistettä, jossa sekä sinkin että piin osuudet olisivat merkittävästi koholla.



Kuva 28: Presipitaatti H4-5h:n kiteytyneet pääfaasit kvalitatiivisessa XRD-analyysissa.

Kuvassa 29 esitetyn alkuainekartan perusteella voidaan jälleen havaita, että kupari ja sinkki löytyvät vaalean harmaana esiintyvän faasin alueelta. Samaisessa faasissa on myös merkittäviä määriä alumiinia ja happea, jonka perusteella voidaan olettaa kyseessä olevan alumiinihydroksidi. Kupari on kartoituksen perusteella konsentroitunut enemmän faasin reunaosiin, sinkin esiintyessä faasissa kauttaaltaan konsentroituneena.



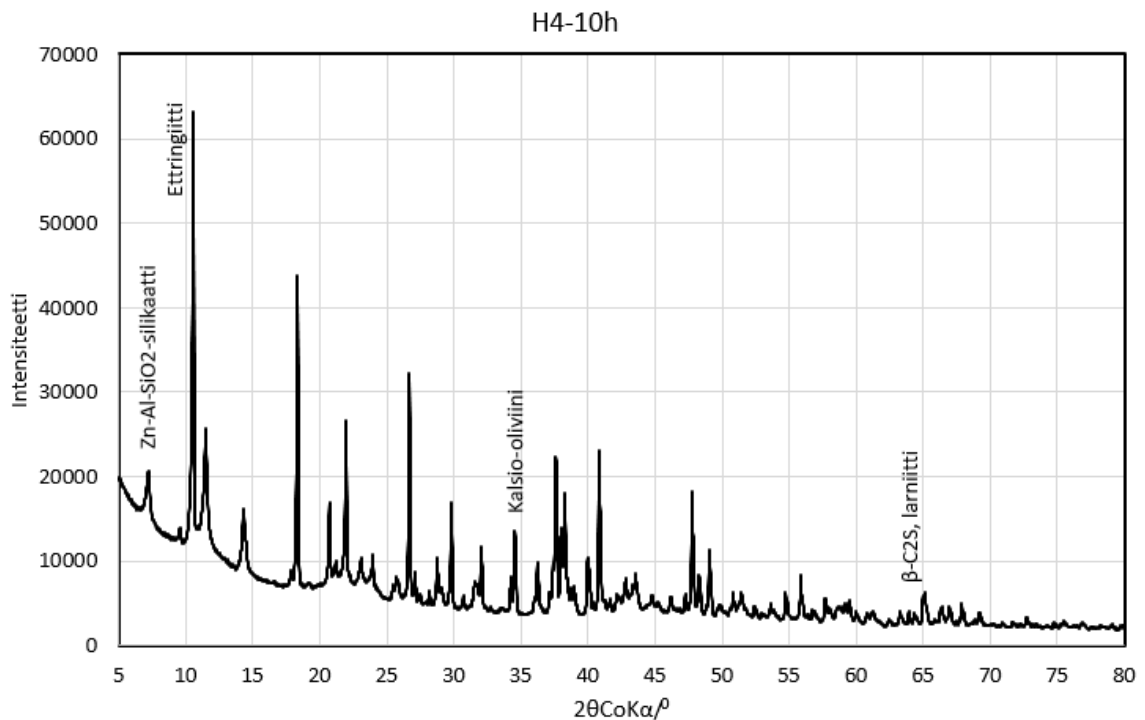
Kuva 29: SEM-BSE-yleiskuva ja alkuainekartoitus näytteestä H4-5h.

Näytteen H4-10h XRD-analyysitulokset on esitetty taulukossa 27 ja diffraktiokuvaaja on esitetty kuvassa 30. Näytteestä H4-10h kiteytyneiden faasien suhteelliset osuudet ovat vastaavat kuin muissakin näytteissä (H4-2h ja H4-5h): ettringiittiä on noin 70 % ja kalsio-oliviiniä sekä larniittiä noin 15 % kutakin. Lisäksi näytteestä löytyy pienissä määrin Zn-Al-SiO₂-silikaattia, jonka olemassaoloa ei voitu tämänkään näytteen osalta vahvistaa SEM-EDS:llä suoritetuissa pisteanalyysissä.

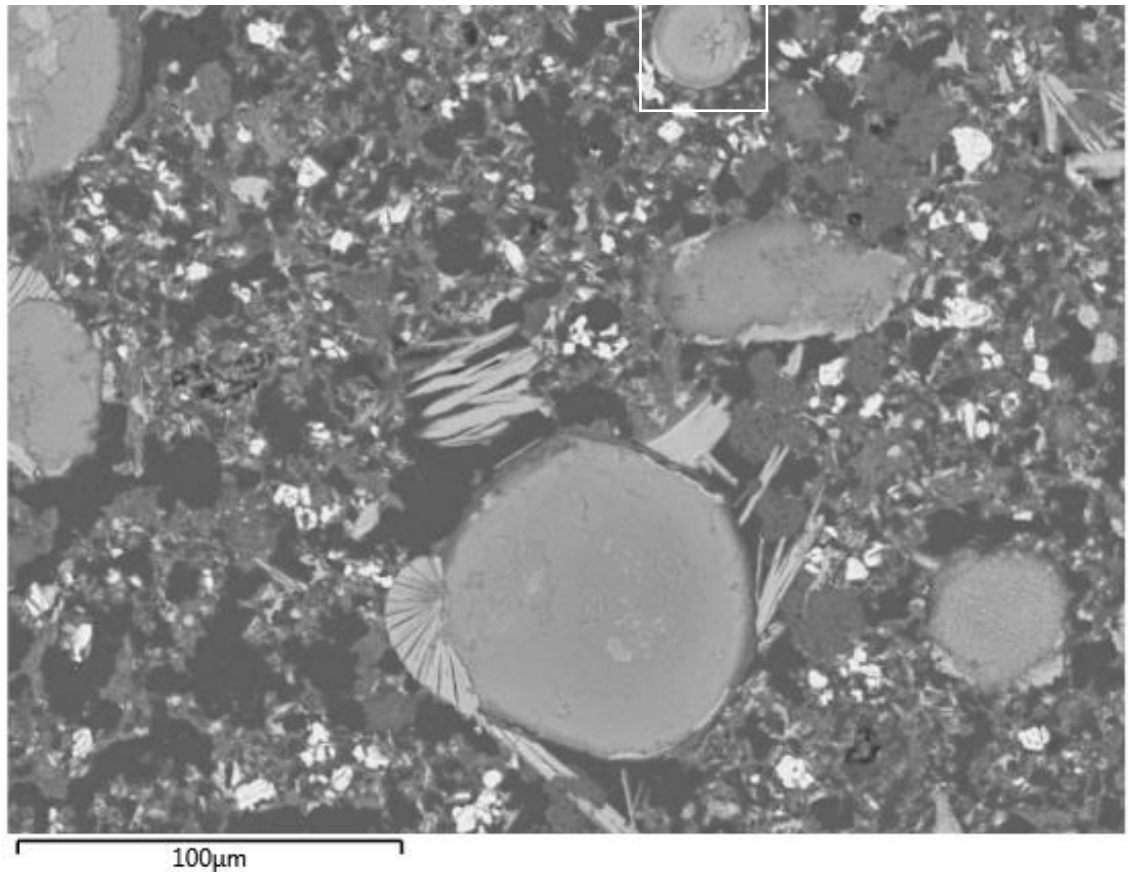
Taulukko 27: H4-10h-presipitaatti, XRD Rietveld -analyysi

Faasi	%-osuus	DB-korttinumero	CSD-tunnus	Lähde
Ettringiitti	68,8	04-013-3691	1253398	Goetz-Neunhoeffer & Neubauer, 2006
Kalsio-oliviini	16,0	04-010-9508	1904417	Mumme et al., 1995
β -C ₂ S, larniitti	14,6	04-013-6289	1620364	Mori et al., 2006
Zn-Al-SiO ₂ -silikaatti	0,6	04-018-8569	1020912	Zhen & Seff, 2000

Diffraktiokuvaajaa tarkastellessa voidaan havaita, että larniitin (β -C₂S) intensiteettihiippu on eri paikassa kuin näytteillä H4-2h ja H4-5h.

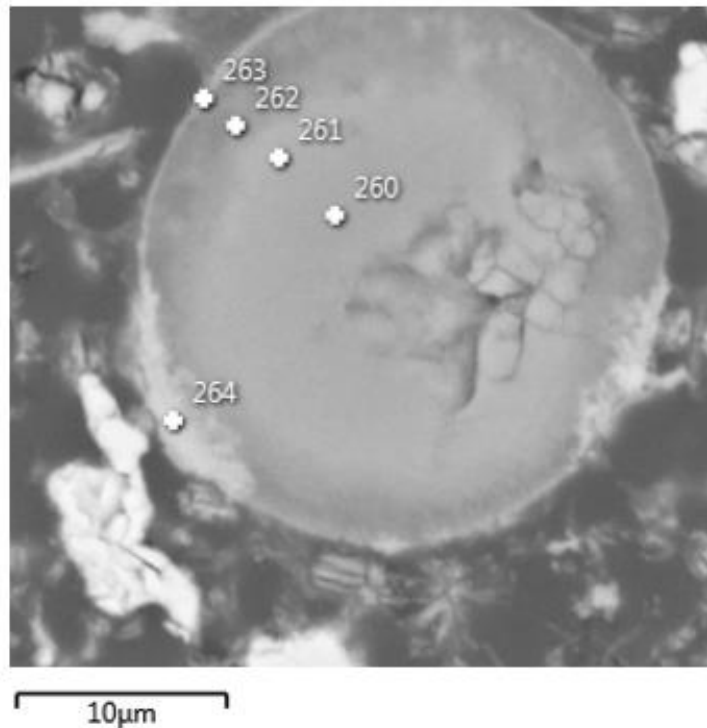


Kuva 30: Presipitaatti H4-10h:n kiteytyneet pääfaasit kvalitatiivisessa XRD-analyysissä



Kuva 31: SEM-BSE -yleiskuva näytteestä H4-10h. Pyöreät alueet ovat alumiinihydoksidia, joiden alta voidaan nähdä neulamaisia ettringiittikiteitä.

Kuvasta 31 otetusta suurennoksesta, joka on esitetty kuvassa 32 voidaan havaita, että faasissa on väri vaihtelua. Väri vaihtelu liittyy BSE-kuvatekniikkaan, joka esittää raskaammat komponentit vaaleampina. Näin voidaan olettaa, että raunalla kiertävässä vaaleassa aineksessa raskasmetallien (kupari, nikkeli ja sinkki) pitoisuudet ovat koholla.



Kuva 32: Suurennos kuvassa 31 kuvatusta näytteestä H4-10h. Kuvassa faasi, jossa nikkeli, kupari sekä sinkki esiintyvät kohonneissa pitoisuuksissa näytteen reunalla. EDS-pisteanalyysitulokset ovat nähtävillä taulukossa 28.

Kuvassa 32 nähtävistä numeroiduista pisteitä suoritetuista EDS-pisteanalyyseista (taulukko 28) voidaan nähdä, että etenkin sinkin suhteellinen osuus kasvaa reunaa kohden ja kuparin määrä on korkein pisteessä 261, jossa on havaittavissa hiukan muuta aluetta vaaleampaa ainesta. Kuvassa 32 esitetystä pyöreästi ”hydroksidifaasista” löytyy taulukossa 28 esitettyjen pisteanalyysien perusteella myös kaikki muut ettringiitin muodostumisen kannalta tarpeelliset alkuaineet. Näissä pisteissä rikin pitoisuus on kuitenkin liian alhainen.

Taulukko 28: Kuvassa 30 esitetyssä, näytteestä H4-10h löydetystä hydroksidifaasista otetun pisteanalyysin tulokset

Analyysipiste	O	Al	Si	S	Ca	Ni	Cu	Zn	Total
260	46,22	26,26		1,23	3,6			2,27	79,58
261	44,75	25,38		1,49	3,67		3,41	2,27	80,98
262	15,97	16,84		1,15	2,91		1,72	1,26	39,86
263	20,08	14,5	0,19	1,71	3,42	1,5	2,56	4,66	48,63
264	33,48	10,02	0,18	1,59	20,77	0,67	1,67	2,19	70,57

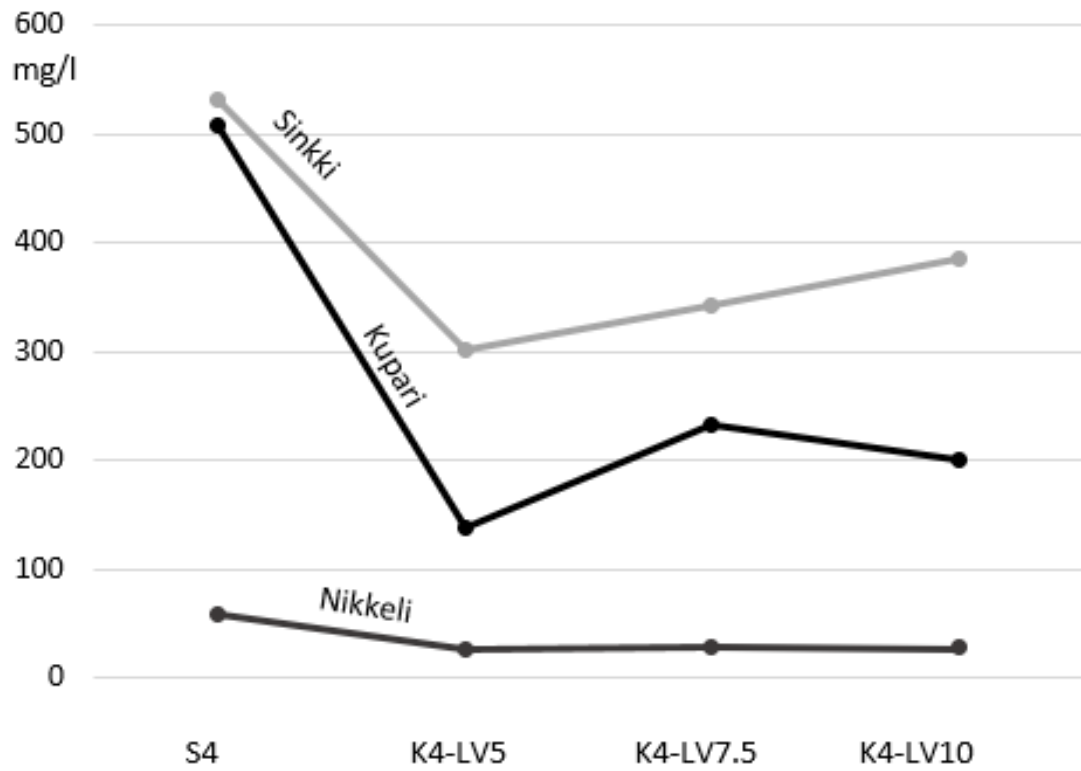
7.4 Kolonnikokeiden tulokset

Läpivirtauskolonnikokeiden suoritus on kuvattuna kappaleessa 6.4. S4-liuokselle suoritettun läpivirtauskolonnikokeen tulokset löytyvät taulukosta 29. Kuten tuloksista nähdään, kolonnin läpi virranneen nesteen sulfaattipitoisuus ei ole laskenut millään virtausnopeudella. Pitoisuus on itseasiassa noussut, mikä johtunee ye'elimiitistä irronneesta sulfaatista. Näytteisiin on myös liennut pienissä määrin alumiinia. Vaikka liuenneen alumiinin pitoisuus onkin lähes olematon, voidaan tuloksista havaita, että alumiinin määrä kasvaa virtausnopeuden pienentyessä. Toisin sanoen, mitä kauemmin puhdistettava liuos mineraalipatjassa viipyy, sitä enemmän siihen kerkeää liueta alumiinia.

Taulukko 29: Kolonnikokeen tulokset mitattuna ICP-OES-analyysilla sekä ionikromatografilla (mg/l).

Aine/Näyte	S4	K4-LV5	K4-LV7.5	K4-LV10
SO ₄	1632	1850	1900	1870
Al	-	2,67	1,73	1,07
Cu	508	139	232	201
Ni	59	26,6	27,6	27,5
Si	-	<0,15	<0,15	<0,15
Zn	532	302	342	385

Vaikka kolonninkokeen tulokset eivät johtaneet sulfaattipitoisuuden laskuun eli ettringiitin muodostumiseen läpivirtauspatjassa, on sinkin ja kuparin pitoisuudet pudonneet reilusti läpivirtauskokeen aikana. Metallien pitoisuudet eri virtausnopeuksilla on esitettyä kuvassa 33. Kokeissa nikkelin pitoisuus on noin puolittunut, joskin nikkelin kohdalla virtausnopeudella ei ole ollut vaikutusta metallinpoistotehokkuuteen. Sinkin ja kuparin kohdalla voidaan havaita, että mitä pidemmän aikaa liuos on viipynyt mineraalipatjassa tai toisin sanoen, mitä hitaampi virtausnopeus on ollut, sitä tehokkaammin metallit ovat puhdistuneet.



Kuva 33: Kupari-, nikkeli- ja sinkkipitoisuuden muutos kolonnikokeen aikana ICP-OES-analyysin perusteella.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä tutkimuksessa oli tarkoituksena selvittää ye’elimiitti- C_2S -mineraaliseoksen kykyä puhdistaa sulfaattia ja raskasmetalleja koetta varten valmistetusta liuoksesta. Teoreettinen pohja sekä tarvekartoitus tutkimukselle luotiin kirjallisuuden pohjalta, minkä perusteella voitiin päätellä, että tarpeellista tutkia ja kehittää sulfaattia ja raskasmetalleja poistava vedenpuhdistusmenetelmäl etenkin kaivosympäristöön. Ettringiittisaostuksen oli todettu olevan toimiva menetelmä esimerkiksi Outotecin ja Veolian toimesta, joilla molemmilla on olemassa oleva patentti ettringiittisaostukseen liittyen. Koska Oulun yliopiston Prosessimetallurgian - ja Kuitu- ja partikkeliteknikan tutkimusyksiköiden yhteistyöprojektissa oli kyetty valmistamaan ye’elimiittipohjainen sementti kiertotalousajatuksen mukaisesti (Isteri et al., 2019), nähtiin ye’elimiittimineraalin käyttäminen puhdistusmateriaalina vedenpuhdistuksessa kannattavaksi.

Tutkimuksessa saatujen tulosten perusteella ye’elimiitin hydrataatioreaktiota voidaan hyödyntää sulfaatinpoistomenetelmänä suspensioon perustuvassa prosessissa, sillä nesteessä olleen sulfaatin havaittiin saostuvan osaksi näytteisiin muodostuneita ettringiittikiteitä. Ettringiittiä muodostui suspensiokokeen aikana jokaiseen näytteeseen, joskin nikkelipitoiselle, vain vähän sulfaattia sisältäneelle liuokselle suoritettuna kokeen pääfaasiksi muodostui ettringiittiä liukoisempaa monosulfaattia. Systeemissä ollut piipitoinen C_2S -faasi ei reagoanut yhdenkään suspensiokokeen aikana ollenkaan tai reagoi vain vähäisesti. Koeaika oli todennäköisesti liian lyhyt C_2S -faasin hydrataatiolle. Suspensiokokeessa sekoitusaikana käytettiin kaikille liuoksilla viittä tuntia ja lisäksi kaikkia kolmea (Cu, Ni ja Zn) sisältäneelle liuokselle (S4) suoritettiin suspensiokoe myös kahden ja kymmenen tunnin sekoituksilla.

Suspensiokokeessa puhdistetun nesteen sulfaattipitoisuus tippui jokaisessa kahdeksassa kokeessa alle 250 mg/l ja ainoastaan yhdessä kokeessa (näyte L1-YeLa1) sulfaattipitoisuus jäi korkeammaksi kuin 25 mg/l (määritetty ionikromatografilla). Näytteissä olleet raskasmetallit (Cu, Ni ja Zn) poistuivat ICP-OES-analyysin perusteella liuoksista suspensiokokeen aikana hyvin, joskin yhdessä kokeessa kuparin pitoisuus jäi reilusti yli raja-arvojen (L1). Ongelmaksi suspensiokokeessa muodostui alumiini, jota lukeni ye’elimiitistä systeemiin niin paljon, että puhdistuksen jälkeen näytteiden alumiinipitoisuus oli huomattavan korkea, pitoisuuden vaihdeltua välillä 56–541 mg/l. Pitoisuus oli luonnollisesti pienin siinä kokeessa, jossa mineraaliainesta sekoitettiin

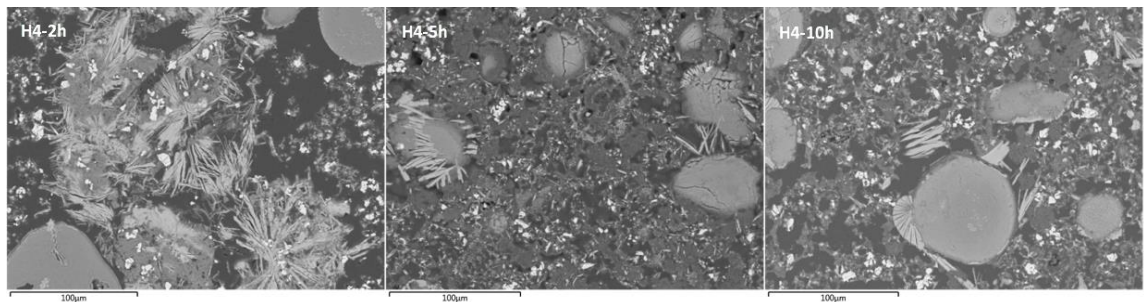
nesteeseen laskennallisesti oikea määrä suhteessa sulfaatin määrään. Eniten alumiinia liukeni nesteeseen niissä kokeissa, joissa alumiinia oli jo lähtötilanteessa noin nelinkertainen määrä.

Suspensiokokeen yhteydessä pohjalle saostunutta presipitaattia analysoitiin XRD:n, ICP-OES:n sekä FESEM:n avulla. XRD:n perusteella näytteiden kiteiset faasit koostuivat pääosin ettringiitistä ja lähtöaineena toimineista C_2S -faaseista. Yhteenkään näytteeseen ei ollut XRD-analyysin perusteella jäänyt reagoimatonta ye'eliimiittiä. Yhteen näytteeseen (H2) oli lisäksi muodostunut merkittävässä määrin monosulfaattia sekä kuzeliittia. Muissa näytteissä pienemmällä osuudella esiintyi wroewolfeitea (H4-5h) sekä Zn-Al-SiO₂-silikaattia (kaikki H4-näytteet). Muodostuneille presipitaateille suoritettun ICP-OES-analyysin avulla pystyttiin varmistumaan siitä, että puhdistettavasta nesteestä poistuneet metallit olivat saostuneet presipitaattiin. SEM-EDS-pisteanalyysillä kyettiin vahvistamaan C_2S :n, ettringiitin sekä monosulfaatin olemassaolo. Lisäksi näytteistä kyettiin havaitsemaan metallihydroksideiksi pääteltyä materiaalia, jonka koostumus ja ulkomuoto hieman vaihteli näytteiden välillä. SEM:llä suoritettujen alkuainekarttojen sekä pisteanalyysien perusteella voitiin havaita, että raskasmetallit eivät olleet päätyneet tavoitteiden mukaisesti osaksi ettringiitin kiderakennetta. Metallit olivat kaikissa näytteissä pääosin sitoutuneet alumiinihydroksidiin joko omina hydroksideinaan tai osana jotain toista hydroksidia. Niissä näytteissä, joissa oli kuparia, kuparin havaittiin muodostaneen takaisinsirontakuvassa kirkkaina erottuvia, hyvin pieniä kiteitä, jotka olivat kiinnittyneet näytteissä olevien faasien reunalle. Esimerkiksi H1-näytteessä (kuva 16) kupari oli kiinnittynyt neulasmaisten ettringiittikiteiden päihin.

SEM-tulosten analysoinnista haasteellista tekee se, että vaikka hionta onkin suoritettu etanolilla, voi mekaanisessa hionnassa tietyt pehmeät faasit kadota näytteestä. Lisäksi näytteiden kolmiulotteisuus on voinut vaikuttaa pisteanalyysien kokonaistulokseen. Alumiinin määrä oli kauttaaltaan todella korkealla ja esimerkiksi ettringiitiksi tunnistetuissa mineraaleissa alumiinia oli lähes poikkuksetta tuplasti sen verran, mitä ettringiitin stoikiometrisessa koostumuksessa tulisi alumiinia olla. Jotkin SEM-EDS-pisteanalyysitulokset voisivat viitata alumiinin korkean pitoisuuden ja rikin vähyyden vuoksi myös monosulfaattiin, mutta XRD-analyysin perusteella näytteistä ei H2:ta lukuun ottamatta monosulfaattia löytynyt.

Hydroksidifaasiksi määritetyt alueet muuttuivat hieman H4-näytteiden välillä (kuva 34). Eniten hydroksidia oli havaittavissa H4-10h-näytteestä, vähiten H4-2h-näytteestä. Lisäksi H4-2h-näytteen kohdalla ettringiittiä löytyi omina vapaina kimppuinaan

enemmän, kuin pidemmän sekoitusajan näytteissä. Kaikissa näytteissä hydroksidi oli ikään kuin kiinnityneenä ettringiittikiteiden päälle tai ettringiitti oli kasvanut alumiinihydroksidista. Tehtyjen analyysien perusteella ei kuitenkaan ole mahdollista tehdä selvää johtopäätöstä siitä, liittyykö kyseinen rakenteellinen seikka siihen, että alumiinihydroksidi toimisi ettringiitin kasvualustana vai siihen, että alumiinihydroksidin on ollut helppo ”kiinnittyä” neulasmaisen ettringiitin yhteyteen.



Kuva 34: H4-näytteiden hydroksidifaasin muutos. H4-2h-näytteessä ettringiittikimppujen päälle on kerrostunut vähän hydroksidia, H4-5h-näytteessä hydroksidia on kerrostunut enemmän ja H4-10h-näytteessä ettringiittikiteet näkyvät hydroksidin alta vain hiukan.

Kokeellisessa mielessä suoritettu läpivirtauskolonnikoe ei onnistunut toiveiden mukaisesti. Mineraalipatjan lävitse kolmella eri virtausnopeudella pumpattu liuos ei puhdistunut tavoitellulla tavalla, vaikka metallien konsentraatiot jossain määrin putosivatkin. Merkittävimmäksi ongelmaksi muodostui sulfaatti, jonka pitoisuus kasvoi mineraalipatjan lävitse virratessa. Sulfaatin poistuminen olisi todennäköisesti ollut mahdollisempaa, mikäli liuoksen pH olisi nostettu ettringiitin muodostumisen kannalta vaadittavalle tasolle. Näissä kokeissa pH:ta ei nostettu, sillä $\text{Ca}(\text{OH})_2$:ta liuokseen sekoittamalla ja tätä nestettä kolonnin läpi pumpatessa kolonni tukkiutui. Syynä lienee hydroksidien muodostuminen, joka johti vettä läpäisemättömän hyytelöimäisen materiaalin muodostumiseen. Yhtenä mahdollisena ongelmana oli myös mineraalipatjan hieno partikkelikoko: veden virratessa patja tiivistyi, ja näin muuttui vettä läpäisemättömäksi.

9 YHTEENVETO

Tässä työssä oli tavoitteena selvittää, voidaanko sulfaatti- ja raskasmetallipitoisessa nesteessä olevat haitta-aineet immobilisoida osaksi ettringiittimineraalin rakennetta koetta varten valmistettujen ye'elimiitti- ja C_2S -mineraalien hydrataatioreaktiota hyödyntämällä. Työssä suoritettujen suspensiokokeiden avulla havaittiin, että standardiliuoksista valmistetuista nesteistä onnistuttiin poistamaan onnistuneesti raskasmetallit (Cu, Ni ja Zn) ja sulfaatin (SO_4) pitoisuus saatiin laskettua. Kokeiden yhteydessä nesteen alumiinipitoisuus kuitenkin kohosi todella korkeaksi. Alumiinin korkea pitoisuus selittyy osittain sillä, että ye'elimiitti- C_2S -mineraaliseosta sekoitettiin valtaosaan näytteistä nelinkertainen määrä suhteessa vapaana olleeseen sulfaattiin. Tämän johdosta näytteisiin jäi merkittävässä määrin niin sanottua vapaata alumiinia. SEM:llä suoritettujen analyysien perusteella selvisi kuitenkin, että nesteestä poistuneet raskasmetallit eivät olleet menneet osaksi ettringiitin rakennetta vaan esiintyivät joko omina faaseinaan tai osana metallihydroksideja. Suoritettujen kokeiden perusteella ja muodostuneille näytteille suoritettujen analyysien perusteella nesteet onnistuttiin puhdistamaan sulfaatista ja raskasmetalleista, mutta samalla nesteiden alumiinipitoisuus kohosi, eikä raskasmetallit päätyneet osaksi suspensiossa muodostuneen ettringiitin rakennetta.

Vaikka suspensiokokeissa ei saavutettukaan kaikkia asetettuja tavoitteita, voidaan menetelmää pitää potentiaalisena. Optimoimalla ye'elimiitti- C_2S -mineraaliseoksen suhde liuoksen sulfaattipitoisuuteen, voidaan maksimoida ettringiitin muodostuminen sekä samalla saada liuoksen sulfaattipitoisuus laskemaan halutulle tasolle. SEM-analyysien perusteella ei voitu varmaksi todeta, onko raskasmetallit stabiloituneet kemiallisesti osaksi ettringiitin rakennetta. Tulevaisuudessa näytteille pitäisi SEM-analyysin lisäksi suorittaa EPMA-analyysi, jonka avulla saadaan FESEM-EDS-analyysiin nähden huomattavasti tarkempaa dataa siitä, millainen koostumus ettringiitillä ja hydroksideilla on. EPMA:n avulla saadaan lisäksi selvitettyä, onko raskasmetallit kapsuloituneet ettringiitin sisään omina partikkeleinaan vai kemiallisesti stabiloituneet osaksi ettringiitin rakennetta.

Suspensioon perustuvasta saostuskokeesta saatujen lupaavien tulosten perusteella haluttiin ye'elimiitti- C_2S -mineraaliseoksen käyttäytymistä tutkia myös kaivosympäristöön soveltuvassa läpivirtauskokeessa. Ajatuksena oli, että mikäli

mineraalipatja kykenee läpivirtauskolonnikokeen aikana lyhyessä ajassa sitomaan nesteestä sulfaattia sekä raskasmetalleja, voitaisiin mineraaliseosta käyttää eräänlaisena valutuskenttämateriaalina. Tulokset eivät kuitenkaan olleet lupaavat, liuoksien sulfaattipitoisuus ei laskenut, johon syynä lienee liian alhainen pH, joka esti ettringiitin muodostumisen. Liuoksissa olleet raskasmetallipitoisuudet kuitenkin laskivat kokeen aikana jonkin verran. Esimerkiksi kuparin pitoisuus putosi hitaimmalla läpivirtausajalla lähes neljäsosaan lähtötilanteesta.

Jotta tutkimuksen tulokset olisi helppo hahmottaa, on kokeelle suoritettu SWOT-analyysi (Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats), joka on esitetty taulukossa 30.

Taulukko 30: Tutkimuksen SWOT-analyysi.

	Menetelmän vahvuudet (S)	Menetelmän heikkoudet (W)
Pro gradu -työn tulos	-Näytteiden raskasmetallipitoisuudet laskivat	-Näytteisiin liukeni paljon alumiinia
	-Näytteiden sulfaattipitoisuus laski	-Menetelmä vaatii alumiinia
	-Ettringiittiä muodostui	
	Menetelmän mahdollisuudet (O)	Menetelmän uhat (T)
Jatkotutkimus	-Optimoimalla mineraaliseoksen annostus, saadaan menetelmästä tehokkaampi	-Menetelmän soveltuvuus teollisuuden käyttöön
	-Kolonnimenetelmän kehittäminen	-Menetelmän kustannukset suhteessa muihin menetelmiin
	-Menetelmän mahdollisuudet muiden raskasmetallien stabiloinnissa	
	-Mahdollisuus hyödyntää teollisuuden sivuvirtoja kiertotalousajatuksen mukaisesti	

Tässä työssä käytettyä menetelmää tulisi SWOT-analyysin mukaisesti tutkia tulevaisuudessa lisää. Merkittävimmät kysymykset liittynevät alumiiniin, sillä ye'elimiittimineraalin valmistus vaatii alumiinia. Alumiinille olisikin syytä pyrkiä löytämään vaihtoehtoisia lähteitä materiaalikustannusten alentamiseksi. Jatkotutkimuksissa tulisi selvittää, olisiko ye'elimiitti-C₂S-mineraaliseos mahdollista

valmistaa joistakin teollisuuden sivutuotteista / jätteistä tai olisiko alumiinille muita mahdollisia lähteitä. Yhtenä mahdollisuutena olisi selvittää, voiko esimerkiksi metakaoliinia tai alumiinin valmistuksessa syntyvää red mudia mahdollisesta hyödyntää alumiinin lähteenä. Lisäksi tulisi tutkia, kuinka menetelmä toimii todellisen kaivoksesta peräisin olevan jäteveden puhdistuksessa. Koska kolonnikokeen avulla saatiin metallien konsentraatiot laskemaan, vaikka tulokset eivät muuten olletkaan tavoitteiden mukaisia, olisi kolonnimenetelmän hyödyntämistä syytä tutkia lisää. Jatkotutkimuksissa tulisi selvittää, saadaanko sulfaatti- ja raskasmetallipitoisuus laskemaan, jos puhdistettavan nesteen pH on säädetty ettringiitin muodostumisen kannalta välttämättömälle alueelle. Lisäksi tulisi selvittää virtausnopeuden sekä mineraaliseoksen partikkelikoon merkitys puhdistustehokkuudelle.

LÄHDELUETTELO:

- Ali, I. & Gupta, V.K., 2007. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, Vol. 1, No. 6, pp. 2661–2667.
- Allmann, R., 1977. *Neues Jahrbuch für Minealogie – Monatshefte*, pp. 136–144.
- Aluehallintovirasto, Pohjois-Suomi, Ympäristöluvat, 2014. Talvivaaran kaivoksen ympäristö- ja vesitalousluvan muuttaminen, Sotkamo ja Kajaani. Lupapääös Nro 36/2014/1, Dnro PSAVI/58/04.08/2011, annettu julkipanon jälkeen 30.4.2014.
- Atahan, H.N. & Dikme, D., 2011. Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack. *Construction and Buildin Materials* 25, pp. 3450–3457.
- Ben Haha, M., Winnefeld, F. & Pisch, A., 2019. Advances in understanding ye’elimite-rich cements. *Cement and Concrete Research* 123, pp. 1–20.
- Berardi, R., Cioffi, R. & Santoro, L., 1997. Matrix stability and leaching behaviour in ettringite-based stabilization systems doped with heavy metals. *Waste Management*, Vol. 17, No 8, pp. 535–540.
- Brownscombe, W., Ihlenfeld, C., Coppard, J., Hartshorne, C., Klatt, S., Siikaluoma, J.K. & Herrington R.J., 2015. Chapter 3.7: The Sakatti Cu-Ni-PGE Suldife deposit in northern Finland. *Mineral Debosits of Finland*, pp. 211–252.
- Chan, C.J., Kriven, W.M. & Young, J.F., 1992. Physical Stabilization of the $\beta \rightarrow \gamma$ Transformation in Dicalcium Silicate. *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 75, No. 6, pp. 1621–1627.
- Chen, I.A. & Juenger, M.C.G., 2011. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions. *Journal of Materials Science*, Vol. 46, Issue 8, pp. 2568–2577.
- Christensen, A.N., Jensen, T.R. & Hanson, J.C., 2004. Formation of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, AFt, and monosulfate, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide–calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 177, Issue 6, June 2004, pp. 1944–1951.
- Chrysafi, R., Perraki, T. & Kakali, G., 2007. Sol-gel preparation of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. *Journal of European Ceramic Society* 27, pp. 1707–1710.
- Chrysochoou, M. & Dermatas, D., 2006. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. *Journal of Hazardous Materials* 136, pp. 20–33.
- Cuesta, A., De la Torre, A.G., Losilla, E.R., Peterson, V.K., Rejmak, P., Ayuela, A., Frontera C. & Aranda, M.A.G., 2013. Structure, Atomistic Simulations, and

- Phase Transition of Stoichiometric Yeelimite. *Chemistry of Materials* Vol. 25, pp. 1680–1687.
- Gastaldi, D., Paul, G., Marchese, L., Irico, S., Boccaleri, E., Mutke, S., Buzzzi, L. & Canonico, F., 2016. Hydration products in sulfoaluminate cements: Evaluation of amorphous phases by XRD/solid-state NMR. *Cement and Concrete Research* 90, pp. 162–173.
- Germishuizen, C., Franzen, S., Grobler, H. & Simate, G.S., 2018. Case study modelling for an ettringite treatment process. *Water SA* Vol. 44 No. 1, pp. 86–92.
- Glasser, F.P. & Zhang, L., 2001. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. *Cement and Concrete Research* 31, pp. 1881–1886.
- Goetz-Neunhoeffler, F. & Neubauer, J., 2006. Refined ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis. *Powder Diffraction*, Vol. 21, Issue 1, pp. 4–11.
- Gross, S., 2016. Petrographic atlas of the Hatrurim Formation. Edited by Keren Weiss-Sarusi, Yehoshua Kolodny & Avihu Burg. Geological Survey of Israel. Report GSI/05/2016, 73 s.
- GTK, 2019. Metallit. [Verkköjulkaisu]
<http://www.gtk.fi/geologia/luonnonvarat/metallit/> [Viitattu 8.10.2019]
- Hanein, T., Galvez-Martos, J.-L. & Bannerman, M.N., 2018. Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production. *Journal of Cleaner Production* 172, pp. 2278–2287.
- Hargis, C.W., Kircheim, A.P., Monteiro, P.J.M.M. & Gartner, E.M., 2013. Early hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye’elimite, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide. *Cement and Concrete Research* 48, pp. 105–115.
- Hargis, C.W., Telesca, A. & Monteiro, P.J.M., 2014. Calcium sulfoaluminate (Ye’elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. *Cement and Concrete Research* 65, pp. 15–20.
- Harju, A., 2019. Pohjoisen kaivokset suomalaisissa sanomalehdissä. *Acta Universitatis Ouluensis B* 170, Oulu, 501 s.
- Hawthorne, F.C. & Groat, L.A., 1985. The crystal structure of wroewolfeite, a mineral with $(\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}))$ sheets. *American Mineralogist*, Vol. 70, Issue 9–10, pp. 1050–1055.
- Heikkinen, E.-P., 2001. Metallurgin hyvä tietää – Pyrometallurgisten prosessien teoria. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, Oulun yliopisto. Oulu. 273 s.
- Heikkinen, P.M. & Noras, P. (toimittanut), 2005. Kaivoksen sulkemisen käsikirja – Kaivostoiminnan ympäristötekniikka. Vammalan Kirjapaino Oy, 167 s.

- Hohne, E., 1963. Soviet Physics, crystallography (englanniksi käännetty), Vol. 7, 559.
- Hong, S.-H. & Young, J.F., 1999. Hydration Kinetics and Phase Stability of Dicalcium Silicate Synthesized by the Pechini Process. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, No. 7, pp. 1681–1686.
- El Khessaimi, Y., El Hafiane, Y., Smith, A., Trauchessec, R., Diliberto, C. & Lecomte, A., 2018. Solid-state synthesis of pure ye’elimite. *Journal of European Ceramic Society* 38, pp. 3401–3411.
- FI 126285 B, 2014. Menetelmä sulfaatin, kalsiumin ja/tai muiden liuokoisten metallien poistamiseksi jätevesistä. Outotec (Finland) Oy, Espoo, Suomi. (Nevatalo, L., van der Meer, T. & Kerstiens, B.) Julkaistu 3.4.2014, 29 s.
- Fridrichová, M., Dvořák, K., Gazdič, D., Mokrá, J. & Kulíšek, K., 2016. Thermodynamic Stability of Ettringite Formed by Hydration of Ye’elimite Clinker. *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2016, pp. 1–7.
- INAP – International Network for Acid Prevention, 2003. Treatment of Sulphate in mine Effluents. Lorax Environmental.
- Isteri, V., Ohenoja, K., Hanein, T., Tanskanen, P., Kinoshita, H., Illikainen, M. & Fabritius, T., 2019. Alternative raw materials for the production of calcium sulfoaluminate cement: ladle slag and phosphogypsum. In: *Proceeding of the 1st International Conference on Innovation in Low-Carbon Cement & Concrete Technology*, 4s.
- Jansen, D., Spies, A., Neubauer, J., Ectors, D. & Goetz-Neunhoeffler F., 2017. Studies on the early hydration of two modification of ye’elimite with gypsum. *Cement and Concrete Research* 91, pp. 106–116.
- Jartti, T., Litmanen, T., Lacey, J. & Moffat, K., 2016. Finnish Attitudes Toward Mining, Citizen Survey – 2016 Results. YFI Publications 4, Jyväskylän Yliopisto, 36 s.
- Johnson, D.B. & Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338, pp. 3–14.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, Vol. 68, pp. 167–182.
- Kainuun ely, 2016. Terrafamen kaivoksen alapuolisten vesistöjen tila kesäkuussa 2016. Dnro KAIELY/632/2015. Tiedote, annettu 29.6.2016. [Verkojulkaisu] https://www.ely-keskus.fi/documents/10191/56660/Alavesi_tiedote_290616.pdf/205045bb-2488-4348-820d-532b02feca9b. [Viitattu 23.8.2019].
- Kaivoslaki 2011/621. Annettu 10.6.2011. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110621>.
- Kangas, A (toim.), 2018. Vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita koskevan lainsäädännön soveltaminen – Kuvaus hyvistä menettelytavoista. Ympäristöministeriön raportteja 19 / 2018, Helsinki, 173 s.

- Kasselouri, V., Tsakiridis, P., Malami, C., Georgali, B. & Alecandridou, C., 1995. A Study on the Hydration Products of a Non-expansive sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 8, pp. 1726–1736.
- Kinnunen, P., Kyllönen, H., Kaartinen, T., Mäkinen, J., Heikkinen, J. & Miettinen, V., 2018. Sulphate removal from mine water with chemical, biological and membrane technologies. *Water Science and Technology*, Vol. 2017, Issue 1, 2018, pp. 194–2005.
- Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. & Salminen, R. (toim.), 1996. Suomen geokemian atlas, osa 3: Ympäristögeokemia – purovedet ja sedimentit. *Geologian tutkimuskeskus*, Espoo, 149 s.
- Lis, S., Lukowiak, A., Dylewicz, R., Patela, S. & Maruszewski, K., 2006. SiO₂ – TiO₂ Thin Film for Integrated Optics Fabricated by the Sol-Gel Technique. 2006 International Students and Young Scientists Workshop „Photonics and Microsystems”, 5 s.
- Loukkola-Ruskeenieniemi, K., Hyvönen, E., Airo, M.-L., Arkimaa, H., Eskelinen, J., Lerssi, J., Vanne, J. & Vuoriainen S., 2011. Onko Suomessa uusia Talvivaara-tyyppisiä malmeja? *Geologi-lehti* Nro 3/2011, pp. 68–79.
- Luolavirta, K., Hanski, E., Maier, W. & Santaguida, F., 2018. Characterization and origin of dunitic rocks in the Ni-Cu-(PGE) sulfide ore-bearing Kevitsa intrusion, northern Finland: whole-rock and mineral chemical constraints. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, Vol. 90, pp. 5–32.
- Madzivire, G., Petrik, L.F., Gitari, W.M., Ojumu, T.V. & Balfour, G., 2010. Application of coal fly ash to circumneutral mine waters for the removal of sulphates as gypsum and ettringite. *Minerals Engineering* 23, pp. 252–257.
- Magrla, R., Dvořák, K., Gazdič, D. & Fridrichová, M., 2016. Study of Ettringite by Hydration of Yeelimite Clinker. *Materials Science Forum*, Vol. 865, pp. 126–129.
- Mannio, J., Järvinen, O., Tuominen, R. & Verta, M., 1995. Survey of trace elements in lake waters of Finnish Lapland using the ICP-MS technique. *The Science of the Total Environment*, 160/161, pp. 433–439.
- Masindi, V., Akinwekomi, V., Maree, J.P. & Muedi, K.L., 2017. Comparison of mine water neutralisation efficiencies of different alkaline generating agents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, pp. 3903–3913.
- Matsuzawa, K., Shinsugi, M., Atarashi, D. & Sakai, E., 2018. Hydration reaction and hydrated products of low heat Portland cement-expansive additive-CaO·2Al₂O₃ system with/without CaCl₂. *Journal of Ceramic Society of Japan* 126 [5], pp. 389–393.
- Michaux, S., 2018. Julkaisussa: Toimialaraaportit – Kaivosala. Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisu 40/2018 (toimittanut Vasara H.), pp. 54–69.

- Mindat, 2019. Ettringiitti. [Verkkojulkaisu]. <https://www.mindat.org/min-1414.html>. [Viitattu 18.10.2019].
- Mori, K., Kiyanagi, R., Yonemura, M., Iwase, K., Sato, T., Itoh, K., Sugiyama, M., Kamiyama, T. & Fukanagu, T., 2006. Charge states of Ca atoms in β -dicalcium silicate. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 179, pp. 3286–3294.
- Mumme, W.G., Hill, R.J., Bushnell-Wye, G. & Segnit, E.R., 1995. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, Vol. 169, pp. 35–68.
- Mumme, W.G., Cranswick, L.M.D. & Chakoumakos, B.C., 1996. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, Vol. 170, 171.
- Mäki, T., Kousa, I.J. & Luukas, J., 2015. Chapter 7: The Vihanti-Pyhäsalmi VMS belt. *Mineral Deposits of Finland*, pp. 507–530.
- Naidoo, R., du Preez, K. & Govender-Ragubeer, Y., 2018. Are We Making Progress In The Treatment of Acid Mine Drainage? Conference publication. 11th ICARD | IMWA | MWD Conference – “Risk to Opportunity. Edited by Wolkersdorfer, C.H., Sartz, L., Weber, A., Burgess, J. & Tremblay, G., pp. 215–220.
- Natri, P., 2015. Outotec – New demands for water treatment in mining industry. *Messuesitys*, 30 diaa.
- Nordstrom, D.K. & Alpers, C.N., 1999a. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proceedings of the National Academy Science of the United States of America*, Vol. 96, pp. 3455–3462.
- Nordstrom, D.K. & Alpers, C.N., 1999b. *Geochemistry of Acid Mine Waters. Reviews in Economic Geology Vol. 6A. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*, Edited by Plumlee G.S. & Logsdon, M.J., pp. 133–160.
- Ohsumi, K., Sawada, T., Takeuchi, Y. & Sadanaga, R., 1982. Development of laser-heating device for single crystal diffractometry and the structure of high cristobalite. *The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, Vol. 77, Issue S3, pp. 349–355.
- Oulun Vesi, 2013. Viemäriin johdettavien jätevesien laatu. [Verkkojulkaisu 29.1.2019] http://www.oulunvesi.fi/documents/399509/17677332/Viem%C3%A4riin_johdettavien_vesien_raja-arvot_Oulun_Vesi.pdf/7098e4b7-0dc3-421a-a000-02410e3e600d. [Viitattu 22.8.2019].
- Paakkola, J., Piirainen, T. & Piispanen, R., 1986. Geologiset prosessit ja malminmuodostus. Teoksessa: *Suomen malmigeologia – Metalliset malmiesiintymät* (toim. Papunen, H., Haapala, I. & Rouhunkoski, P.). *Suomen Geologinen Seura r.y.*, Helsinki, pp. 72–132.
- Palacios, L., De La Torre, A.G., Bruque, S., García-Muñoz, J.L., García-Granda, S., Sheptyakov, D., Aranda, M.A.G., 2007. *Crystal Structures and in-Situ*

- Formation Study of Mayenite Electrides. *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, pp. 4167–4176.
- Perkins, R.B. & Palmer, C.D., 1999. Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) at 5–75°. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, No. 13/14, pp. 169–1980.
- Peysson, S., Péra, J. & Chabannet, M., 2005. Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research* 35, pp. 2261–2270.
- Plumlee, G.S., 1999. The Environmental Geology of Mineral Deposits. *Reviews in Economic Geology* Vol. 6A. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues, Edited by Plumlee G.S. & Logsdon, M.J., pp. 71–116.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H. & Mosier, E.L., 1999. Geological Controls on the Composition of Natural Waters and Mine Waters Drainage Diverse Mineral-Deposit Types. *Reviews in Economic Geology* Vol. 6B. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B: Case Studies and Research Topics, Edited by Lorraine, H.F. & Plumlee G.S., pp. 373–432.
- Poellmann, H. & Kuzel, H.J., 1990. Mineralogical Institute of University, Erlangen, ICDD Grant-in-Aid.
- Pohjois-Suomen ympäristölupavirasto, 2009. Lupapäätös 66/09/1, Dnro PSY-2009-Y-64, Annettu julkipanon jälkeen 2.12.2009, pp. 24–32.
- Pokki, J., 2018. Tuotantomäärät. Julkaisussa: Toimialaraportit – Kaivosala. Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja 40/2018 (toimittanut Vasara H.), pp. 24–31.
- Puustinen, K., 2003. Suomen kaivosteollisuus ja mineraalisten raaka-aineiden tuotanto vuosina 1530 – 2001, historiallinen katsaus erityisesti tuotantolukujen valossa. *Geologian tutkimuskeskus*, M1/2003/3, 576 s.
- Rautenbach, R., Linn, T. & Eilers, L., 2000. Treatment of severely contaminated waste water by a combination of RO, high-pressure RO and NF — potential and limits of the process. *Journal of Membrane Science*, 174, pp. 231–241.
- Runtti, H., Tolonen, E.-T., Tuomikoski, S., Luukkonen, T. & Lassi, U., 2018. How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment—A review of potential methods. *Environmental Research* 167, pp. 207–222.
- Saines, P.J., Elcombe M.M. & Kennedy, B.J., 2006. Lanthanide distribution in some doped alkaline earth aluminates and gallates. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 179, Issue 3, pp. 613–622.
- Simola, H. & Björn, I., 2018. Kaivosten jätteet ja jätevedet, teoksessa: Kaivos koettuna (toim. Mononen, T., Björn, I. & Sairinen, R.). Juvenes Print, Tampere, pp. 102–107.

- Smit, J.P., 1999. The treatment of polluted mine water. Mine, Water & Environment, 1999 IMWA Congress, Sevilla, Spain, pp. 467–471.
- Sosiaali- ja terveysministeriön asetus talousveden laatuvaatimuksista ja valvontatutkimuksista, 1352/2015. Annettu Helsingissä 17.11.2015. [Verkkojulkaisu] <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151352>.
- Stedman, A. & Green, K.P., 2019. Fraser Institute Annual Survey of Mining Companies 2018. [Verkkojulkaisu] <https://www.fraserinstitute.org/sites/default/files/annual-survey-of-mining-companies-2018.pdf>. [Viitattu 30.9.2019].
- Taylor, H.F.W., 1990. Cement Chemistry 2nd edition. Thomas Telford, Great Britain, 374.
- Taylor, H.F.W., Famy, C. & Scrivener, K.L., 2001. Delayed ettringite formation. Review. Cement and Concrete Research 31, pp. 683–693.
- Tekniikka & Talous, Parkkanen, S., 18.1.2018. Harjavallassa tehdään uusia tuotantoennätyksiä – nikkeliä tarvitaan sähköautojen akkuihin. [Verkkojulkaisu] <https://www.tekniikkatalous.fi/uutiset/harjavallassa-tehdaan-uusia-tuotantoennatysia-nikkelia-tarvitaan-sahkoautojen-akkuihin/f8f961c6-5be9-34ae-a4fd-b5556ad61b75> [Viitattu 8.10.2019].
- Teräsrakenneyhdistys, 17.3.2015. Teräs kosketuksissa muiden materiaalien kanssa – Korroosionkestävyys. [Verkkojulkaisu] http://www.terasrakenneyhdistys.fi/document/1/152/89718ce/teras_kosketuksissa_muiden_materiaalien_kanssa_1703_2015.pdf [Viitattu 23.8.2019].
- Tilastokeskus, 2019. Jätetilasto 2017 – Jätteiden kokonaismäärä väheni vuonna 2017. [Verkkojulkaisu] http://tilastokeskus.fi/til/jate/2017/jate_2017_2019-07-09_tie_001_fi.html [Viitattu 29.8.2019].
- Tilley, C.E., 1929. On larnite (calcium orthosilicate, a new mineral) and its associated minerals from the limestone contact-zone of Scawt Hill. Co. Antrim. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, Vol. 22, Issue 125, pp. 77–86.
- Tolonen, E.-T., Sarpola, A., Hu, T., Rämö, J. & Lassi, U., 2014. Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as neutralization chemicals. Chemosphere 117, pp. 419–424.
- Tolonen, E.-T., Hu, T., Rämö, J. & Lassi, U., 2016. The removal of sulpahte from mine water by using precipitation as ettringite and the utilization of the precipitate as a sorbent for arsenate removal. Journal of Environmental Management 181, pp. 856–862.
- Toropainen, V., 2006. Yhteenveto sulfidimalmikaivostoiminnasta Suomessa ja toiminnassa muodostuvista sivutuotteista sekä niiden ympäristövaikutuksista. Geologian tutkimuskeskus, Kuopio, 52 s.

- Tukes – Turvallisuus- ja kemikaalivirasto, 2019a. Tilastotietoja vuoriteollisuudesta 2018. [Verkkajulkaisu].
<https://tukes.fi/documents/5470659/6373016/Vuoriteollisuustilasto+2018/f217a5f4-02d3-461e-6092-0e6fcdf740ed/Vuoriteollisuustilasto+2018.pdf>. [Viitattu 22.8.2019].
- Tukes – Turvallisuus- ja kemikaalivirasto, 2019b. Kuulutus. [Verkkajulkaisu]
https://tukes.fi/documents/5470659/12022356/KaivNro_1317/eeb54239-cbab-dabb-a872-f0b77af82670/KaivNro_1317.pdf [Viitattu 11.6.2019].
- Turpeinen, A. & Rainio, R., 2013. Talvivaaraselvitys – Ympäristöministeriön raportteja 2. Helsinki, 52 s.
- Työ- ja elinkeinoministeriö, 2015. Opas – Ympäristövaikutusten arviointimenettely kaivoshankkeissa. TEM oppaat ja muut julkaisut. [Verkkajulkaisu].
http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/75012/TEM_opas_3_2015_Ymparistovaikutusten_arviointimenettely_kaivoshankkeissa_12032015.pdf. [Viitattu 16.8.2019].
- Työ- ja elinkeinoministeriö, 2019. Kaivostoimialalla uusi hopeakaivos ja panostuksia akkujen arvoketjuihin – Kevään 2019 toimialojen näkymät – Kaivostoiminta. Julkaistu 29.5.2019, 3s. [Verkkajulkaisu]
http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/161639/Kaivostoimialan_nakymat_kevat_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y [Viitattu 30.9.2019].
- US 9,278,875 B2, 2016. Process for reducing the sulfate concentration in a wastewater stream by employing regenerated gibbsite. Banerjee, K., Blumenschei, C.D., Schrader, J.C. & Cook, R.G., Veolia Water Solutions & Technologies Support.
- Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta 1308/2015. Annettu 5.11.2015, [Verkkajulkaisu] <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2015/20151308>.
- Valvira – Sosiaali- ja terveysalan lupa- ja valvontavirasto, 2018. Talousvesiasetuksen soveltamisohje, Osa III – Enimmäisarvojen perusteet. Ohje 16/2018, Dnro V/5904/2018, 44 s.
- Vasara, H., 2018. Toimialaraportit – Kaivosala. Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisuja 40/2018, 89 s.
- Vesilaki 2011/587. Annettu 27.5.2011. [Verkkajulkaisu]
<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110587>.
- Viirola, H. & Raivio, P., 2000. Portlandsementin hydrataatio. VTT Tiedotteita 2041, Espoo, 65 s.
- Välisalo, T. (toim.), Jouttijärvi, T., Kallio, A., Kauppi, S., Kauppila, P., Komulainen, H., Laaksonen, J., Laine-Ylijoki, J., Leppänen, M., Reinikainen, J. & Wahlström, M., 2014. Kaivosten stressitestit 2013. Ympäristöministeriön raportteja 2/2014, Helsinki, 116 s.

- Wang, P., Sun, Z., Hu, Y. & Cheng, H., 2019. Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. *Science of the Total Environment*, Vol. 693, 11 s.
- Wesselsky, A. & Jensen, O.M., 2009. Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research*, 39, pp. 973–980.
- Wessman, H., Salmi, O., Kohl, J., Kinnunen, P., Saarivuori, E. & Mroueh, U.-M., 2014. Water and society: mutual challenges for eco-efficient and socially acceptable mining in Finland. *Journal of Cleaner Production* 84, pp. 289–298.
- WMB 4431/2582/2/P, 2019. Coaltech 2020 – Evaluation of new and emerging mine water treatment technologies – Part D – Evaluation of the Savmin Sulphate Removal Process. 112 s.
- Yamnova, N.A., Zubkova, N.V., Eremin, N.N., Zadov, A.E. & Gazeev, V.M., 2011. Crystal Structure of Larnite β - Ca_2SiO_4 and Specific Features of Polymorphic Transitions in Dicalcium Orthosilicate. *Crystallography Reports*, Vol. 56, No. 2, pp. 210–220.
- Ympäristönsuojelulaki 2014/527. Annettu 27.6.2014. [Verkkajulkaisu]
<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527>.
- YVA-laki (Laki ympäristövaikutusten arviointimenettelystä) 252/2017. Annettu 5.5.2017. [Verkkajulkaisu]
<https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2017/20170252>.
- Zhen, S. & Seff, K., 2000. Crystallographic Study of the Reaction of Zinc Vapor with Fully Cd^{2+} -Exchanged Zeolite X. Complete Reduction of Cd^{2+} by Zn, Extraction of SiO_4^{4-} and AlO_4^{5-} from Zeolite Framework, and Reduction of Si^{4+} to Si. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, pp. 9811–9816.
- Zhou, Q. & Glasser, F.P., 2001. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^\circ\text{C}$. *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 1333–1339.